

UNIVERSITE DE GENEVE  
Département de chimie physique  
Laboratoire de spectrométrie de masse  
Section de pharmacie  
Laboratoire de chimie pharmaceutique

---

FACULTE DES SCIENCES  
Professeur Armand BUCHS  
Professeur Jean TRONCHET

## ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DE DERIVES DE SUCRES FURANNIQUES BLOQUES

### THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Alain GLANGETAS

de

TREMONT (France)

Thèse No 1765

GENEVE  
Editions Médecine et Hygiène  
1976



UNIVERSITE DE GENEVE  
Département de chimie physique  
Laboratoire de spectrométrie de masse  
Section de pharmacie  
Laboratoire de chimie pharmaceutique

---

FACULTE DES SCIENCES  
Professeur Armand BUCHS  
  
Professeur Jean TRONCHET

## ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DE DERIVES DE SUCRES FURANNIQUES BLOQUES

### THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Alain GLANGETAS

de

TREMONT (France)

Thèse No 1765

GENEVE  
Editions Médecine et Hygiène  
1976

La Faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs A. Buchs et J. Tronchet, professeurs ordinaires et codirecteurs de thèse, R. Tabacchi, professeur (Université de Neuchâtel) et J. Defaye, maître de recherche (CNRS, CERMAV Grenoble), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 30 juillet 1976

*Le Doyen :*  
Jean Muller

Thèse No 1765



Les recherches faisant l'objet de cette thèse ont été effectuées au cours des années 1971 - 1976 dans les laboratoires de spectrométrie de masse et de chimie pharmaceutique et organique propédeutique de l'Université de Genève.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la collaboration qui s'est instaurée entre les professeurs Armand Buchs pour la spectrométrie de masse et Jean Tronchet pour la chimie des sucres, tous deux codirecteurs de ma thèse. Qu'il me soit permis ici de les remercier sincèrement pour la grande expérience dont ils m'ont fait bénéficier, pour leur disponibilité, ainsi que pour l'amitié dont ils m'ont honoré.

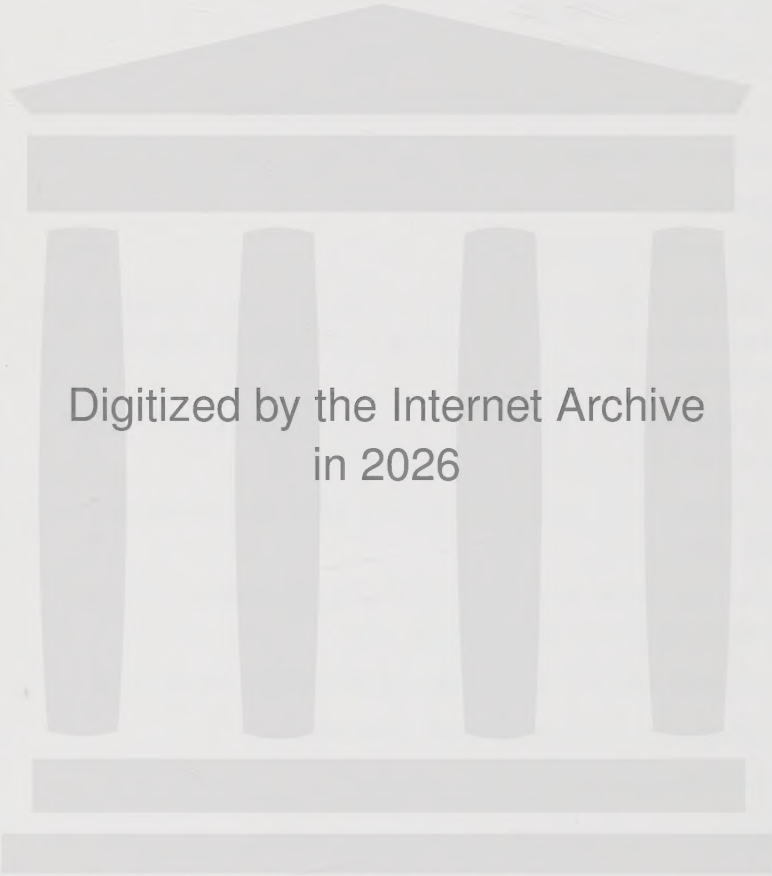
Je remercie également le professeur Raffaele Tabacchi et le docteur Jacques Defaye Maître de recherche, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Finalement je remercie tous les collaborateurs des laboratoires de spectrométrie de masse et de chimie pharmaceutique ainsi que tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail.

*A TOUTES CELLES ET A TOUS CEUX QUE J'AIME*

# TABLE DES MATIERES

|                                                                                                                                                                   |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
|                                                                                                                                                                   | Page |
| INTRODUCTION                                                                                                                                                      | 1    |
| Le choix des sucres étudiés.                                                                                                                                      | 4    |
| Le marquage des sucres.                                                                                                                                           | 6    |
| Généralités sur la fragmentation des dérivés acétonés.                                                                                                            | 8    |
| Utilisation de la programmation.                                                                                                                                  | 10   |
| BIBLIOGRAPHIE                                                                                                                                                     | 13   |
| RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION                                                                                                                                   | 16   |
| Etude par spectrométrie de masse des 0-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furannoses et des quatre désoxy-5-0-isopropylidène-1,2-pentofurannoses, (mémoire A). | 17   |
| Etude en spectrométrie de masse de la fragmentation de di-0-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-hexofurannoses, (mémoire B).                                      | 27   |
| Electron-impact Mass Spectrometry of some Ketosugar Derivatives, (mémoire C).                                                                                     | 39   |
| Etude par spectrométrie de masse du di-0-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-ribo-hexofurannosul-3-ose, (mémoire D).                                              | 51   |
| Etude par spectrométrie de masse de C-hydroxyméthyl-3-0-isopropylidène-1,2-tétra- et pentofurannoses, (mémoire E).                                                | 66   |
| F. Dérivés insaturés substitués                                                                                                                                   | 85   |
| CONCLUSION                                                                                                                                                        | 88   |
| ANNEXE                                                                                                                                                            | 90   |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## INTRODUCTION

En raison de la faible volatilité et de la labilité thermique des sucres libres, les études par spectrométrie de masse de cette classe de substances ont surtout été effectuées sur des dérivés. Parmi ceux-ci, ce sont principalement les éthers méthyliques, phényliques et triméthylsilyliques, les esters acétiques et les acétonides qui ont fait l'objet d'études détaillées.

Le recours de plus en plus fréquent au marquage par du deutérium, associé aux perfectionnements des appareils ( double focalisation, nouvelles méthodes d'ionisation ) ont permis de faire un progrès certain vers une meilleure rationalisation des principaux mécanismes de fragmentation de cette classe de composés. Divers ouvrages et périodiques<sup>1-8</sup> passent en revue la littérature consacrée à ce sujet.

Une des caractéristiques de la plupart des spectres de masse des dérivés de sucres est l'absence de pic moléculaire. Quant aux différences de configuration elles ne se font sentir qu'occasionnellement, par des différences dans les intensités relatives de certains pics; ceci ne suffit cependant pas pour faire de la spectrométrie de masse une méthode de détermination de la stéréochimie; elle se révèle en revanche propice à fournir des solutions à une grande variété d'autres problèmes structuraux.

Au début, ce sont principalement des dérivés cycliques pyraniques de monosaccharides qui ont été étudiés. Les spectres d'un nombre important de ces composés ont été interprétés sur la base d'analyses utilisant des analogues marqués<sup>9-12</sup>. Les composés les plus étudiés ont été les dérivés perméthylés<sup>9,10,13</sup>. Si les recherches sur les dérivés acétylés cycliques<sup>12</sup> ou acycliques<sup>14</sup> furent peu nombreuses, elles ont néanmoins permis de régler certains problèmes concernant notamment des déterminations de positions de substituants. Des études effectuées

sur des dérivés triméthylsilylés<sup>15,16</sup>, cycliques ou linéaires<sup>17</sup>, de sucres contenant par exemple du soufre<sup>18</sup> ou portant d'autres substituants<sup>19</sup> ont montré l'utilité de ce type de dérivés dans la recherche utilisant la chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse pour l'analyse de sucres inconnus.

Une propriété intéressante<sup>4</sup> de la spectrométrie de masse en chimie des sucres provient de sa grande sensibilité vis-à-vis de la taille des cycles. Les spectres de masse d'isomères cyclisés de différentes façons présentent des pics qui sont caractéristiques de la structure. De telles informations ne sont hélas pas toujours contenues dans les spectres de composés plus complexes<sup>20</sup>. Bien que l'attribution de configuration dans une série de sucres ne soit habituellement pas possible par la spectrométrie de masse, la différenciation entre stéréoisomères peut cependant être réalisée par un examen détaillé des spectres de masse de dérivés acétonés; en effet la structure du dérivé obtenu dépend de l'arrangement spatial des groupements hydroxyles dans les divers stéréoisomères.

Les résultats obtenus par la spectrométrie de masse dans le domaine des dérivés de monosaccharides ont servi de base à l'analyse de sucres plus complexes. Le principal intérêt de la spectrométrie de masse dans ce domaine réside dans les tentatives de détermination de la séquence d'unités de monosaccharides dans un polymère. Il est généralement nécessaire d'effectuer au préalable des hydrolyses partielles. Bien qu'actuellement encore peu de travaux aient été publiés, il semble que les recherches dans ce domaine s'achèment vers des résultats prometteurs. Le modèle d'étude initialement choisi fut un dérivé méthylé d'un disaccharide hexopyrannique<sup>21,22</sup>. Récemment, Moor et Waight<sup>23</sup> ont passé en revue une série importante d'oligosaccharides perméthylés. L'usage de dérivés triméthylsilylés s'est notamment révélé utile pour étudier des oligosaccharides contenant de 3 à 6 unités<sup>24,25</sup>. Si les dérivés triméthylsilylés sont utiles par les renseignements qu'ils donnent sur de nombreuses caractéristiques structurales (composition, position de substituants ou d'insaturations), les spectres des dérivés perméthylés sont en revanche moins caractéristiques, mais ils offrent néanmoins certains avantages par leur plus grande simplicité; ce sont essentiels

lement eux qui ont été utilisés pour les études de fragmentation.

Les sucres présentant un intérêt biologique ont également retenu l'attention de nombreux groupes de chercheurs. Si des dérivés<sup>26,27</sup> ont été largement utilisés dans l'étude d'un grand nombre de nucléosides<sup>28</sup> et nucléotides<sup>29,30</sup>, l'analyse directe des composants<sup>31</sup> d'acides nucléiques présente l'avantage d'être rapide et de ne nécessiter que peu de substance. Les inconvénients dûs à la fragilité thermique de ces substances et à la complexité de leurs spectres lorsqu'elles sont analysées par impact électronique font des nouvelles méthodes d'ionisation des techniques très appropriées pour l'analyse de ce genre de substances.

En effet, les spectres obtenus par ionisation de champ par exemple, sont beaucoup plus simples; on y trouve en général les pics moléculaires et  $(M + 1)^+$  comme le montrent les premiers travaux de Beckey et col<sup>32,33,34</sup>. Le spectre d'un nucléoside comme la xanthosine<sup>35</sup> par exemple ne renferme que ces deux pics ainsi que ceux dûs à la rupture de la liaison glycosidique correspondant à la base qui emporte un ou deux atomes d'hydrogène et au sucre. Des études comparatives faites sur des substances plus compliquées comme les glycosides cardiotoniques montrent à quel point l'information que renferment les spectres obtenus par ionisation de champ est plus facile à interpréter que celle contenue dans les spectres obtenus par impact électronique<sup>36</sup>.

La technique de désorption par champ, plus récente, se prête particulièrement bien à l'étude de substances thermiquement fragiles et peu volatiles<sup>37</sup>; ses possibilités sont affinées par l'usage de la haute résolution<sup>38</sup>.

L'ionisation chimique est également appliquée à l'étude de sucres libres<sup>39</sup>; elle apporte des renseignements directs sur la masse moléculaire. Ce sont principalement le méthane, l'ammoniac<sup>40</sup> ou l'isobutane<sup>41</sup> qui sont actuellement utilisés comme gaz réactifs.

## Le choix des sucres étudiés

L'abondante littérature relative aux monosaccharides montre que ce sont particulièrement les hexopyranoses qui ont préoccupé les chercheurs. C'est d'ailleurs à partir de dérivés méthylés de glucopyranoses que fût faite la première démonstration de l'utilité de la spectrométrie de masse en chimie des sucres<sup>42</sup>. Il faut attendre quelques années pour que l'intérêt se porte sur des sucres ayant non plus un cycle pyranique mais un cycle tétrahydrofurannique<sup>12</sup>. C'est à De Jongh et Biemann<sup>43</sup> que l'on doit d'avoir étudié les premiers exemples de dérivés acétonés de sucres hexofuranniques.

Le grand intérêt porté à ses débuts aux sucres pyraniques s'est lentement déplacé vers les composés portant un furanne. L'importance fondamentale que représente le modèle furannique dans la chimie des substances naturelles, que ce soit chez les nucléosides ou certains antibiotiques, pour ne citer que ces exemples, a justifié l'intérêt qui a permis de faire de grands progrès dans la connaissance de ces sucres<sup>44,45</sup>. Pourtant, curieusement, l'étude de la fragmentation de la copule glucidique, élément permanent de ces composés, a très souvent été délaissée au profit de celle de l'aglycone<sup>30</sup>.

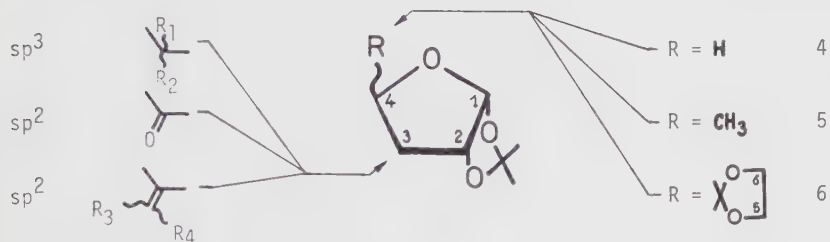
C'est principalement pour combler cette lacune que nous avons entrepris d'étudier en détail toute une variété de classe de sucres relativement simples, ayant tous la structure furannique. L'intérêt porté<sup>45</sup> aux modifications synthétiques de l'extrémité finale de la chaîne carbonée, et des substituants, particulièrement au niveau de l'atome C-3, nous a conduit à bloquer les groupements hydroxyles voisins du début de la chaîne par acétonation. Les raisons de ce choix se conçoivent par l'obtention d'un seul anomère, ayant de bonnes propriétés de stabilité et de volatilité, se prêtant généralement bien aux purifications par C.G.L. et présentant un accès relativement aisé aux marquages des isopropylidènes.

Comme le montre la figure 1, nous nous sommes intéressés à la modification de l'hybridation de l'atome C-3, puis à la création d'une ramification en ce point de la molécule. De plus le raccourcissement de la chaîne carbonée à partir

de l'atome C-4 nous a permis de passer successivement de di-0-isopropylidène-hexofurannoses à des mono-isopropylidène-pentofurannoses, à leurs analogues désoxy en C-5 et à des tétofurannoses.

hybridation de  
l'atome C-3

nombre d'atomes  
de carbone de  
la chaîne



$R_1 = H$  ou  $OH$

$R_2 = OH$  ou  $CH_2OH$

$R_3 = H, CN, SCH_3$  ou  $X$   $R_4 = H, CN, SCH_3$  ou  $X$

## Le marquage des sucres

Si les sucres libres ne se soumettent pas aisément à l'enregistrement de bons spectres, leurs dérivés, outre les avantages pratiques déjà cités, fournissent en quelque sorte des marquages chimiques grâce aux groupements fonctionnels qui leurs sont associés.

Le remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'une molécule par l'isotope stable correspondant, représente un des meilleurs moyens d'étude en spectrométrie de masse. Comme l'enrichissement isotopique du réactif et les taux d'incorporation que l'on parvient à réaliser lors des synthèses atteignent rarement 100 %, il est souvent utile d'avoir recours à des programmes d'ordinateur pour reconstituer l'image du spectre d'une molécule totalement marquée. Jusqu'à présent la plupart des études publiées ne signalent guère que des marquages avec du deutérium. Récemment la baisse sensible des prix et l'augmentation du choix des réactifs offerts a permis d'introduire d'autres isotopes, comme les nuclides  $^{13}\text{C}$  46 et  $^{18}\text{O}$  notamment, dans les molécules d'hexofurannoses. Il est probable que l'usage d'isotopes lourds se généralisera principalement pour lever les incertitudes que laisse peser le deutérium, plus labile, sur les réarrangements intramoléculaires.

Pour effectuer les deutériorations de nos sucres, nous avons utilisé trois types de réactifs.

-L'eau lourde lorsqu'il s'agissait d'échanger les protons labiles des groupements hydroxyles.

-L'acétone deutériée pour marquer les groupes isopropylidènes bloquant les hydroxyles des atomes de carbone 1,2 ou 5,6 de la chaîne du sucre.

-Divers types de réducteurs pour fixer du deutérium sur les atomes de carbone 1, 3, 3'<sup>a</sup>), 4, 5 et 6.

Pour incorporer de l'oxygène lourd nous avons utilisé la propriété d'hydratation et de déshydratation réversible que possède la fonction cétonique  $\text{C}-3=\text{O}$  par formation de gem-diol.

---

a) " 3' " désigne l'atome juxtacyclique branché en C-3 de la chaîne du sucre.

Si lors des réductions, les taux d'incorporation sont proches des pourcentages d'enrichissement des réactifs, les acétonations par  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  sont en revanche toujours affectées par une légère perte en deutérium. Les échanges à l'aide d'eau marquée ont rarement dépassé des taux d'incorporation de 70 % avec  $\text{D}_2\text{O}$  et de 45 % avec  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  enrichi à 70 % de  $^{18}\text{O}$ .

# Généralités sur la fragmentation des dérivés acétonés.

L'élimination facile d'un radical alkyle à partir d'éthylènediacétals ou d'acétals cycliques est un phénomène bien documenté<sup>47,48,49</sup>. Cette fragmentation typique que l'on retrouve chez tous les dérivés acétonés (figure 2) produit des ions toujours abondants. La bonne stabilisation de la charge par les deux atomes d'oxygène du cycle dioxolanne explique l'importance de ces ions. L'ion  $(M - 15)^+$  des dérivés acétonés est toujours précurseur d'autres fragmentations. De Jongh et Biemann<sup>43</sup> les ont passées en revue; Mc Closkey et ses collaborateurs<sup>50,51</sup> ainsi que d'autres chercheurs<sup>21,52,39</sup> les ont retrouvées dans divers dérivés cycliques ou linéaires.

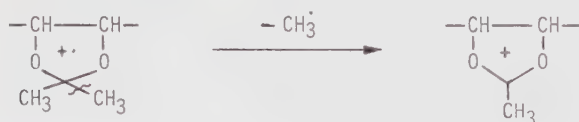


Figure 2

Des éliminations typiques d'acide acétique (figure 3) et de cétène (figure 4) sont parmi les plus caractéristiques.

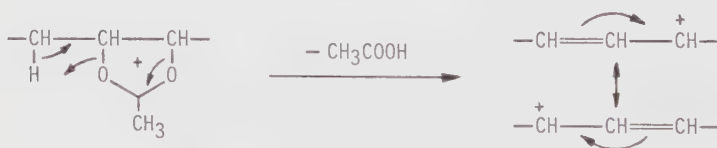


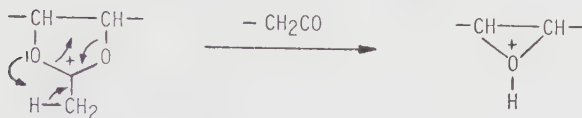
Figure 3

D'autres fragmentations font apparaître sur les spectres toute une série de pics caractéristiques, tels que:

-  $m/e$  100 et  $m/e$  85 qui représentent le cycle dioxolanne et son homologue partiellement déméthylé.

-  $m/e$  72 et  $m/e$  59 qui correspondent à de l'acétone portant soit un radical méthylénique, soit un proton sur l'oxygène du groupement carbonyle.

- L'ion acétylium qui est toujours présent.



### Utilisation de la programmation

L'usage de l'ordinateur se révèle utile quand il s'agit de traiter un très grand nombre de données. Utilisé comme aide au dépouillement des spectres de masse, il permet non seulement de gagner énormément de temps, mais également de mettre en évidence certains phénomènes qui n'apparaissent pas à l'expérimentation<sup>53</sup>.

Pour ce travail nous avons à disposition un calculateur programmable Helwett-Packard 9830 A ayant une capacité de mémoire de  $8.10^3$  mots, complété par un lecteur de bande magnétique. Les cassettes utilisées, d'une capacité de quelques  $40.10^3$  mots, nous ont permis de stocker dans chacune une soixantaine de spectres. La configuration de ce mini-ordinateur programmable en langage BASIC est représentée, avec ses périphériques, dans la figure 5.

Pour analyser nos résultats expérimentaux, nous avons mis au point et utilisé les programmes suivants, dont les "listings" sont donnés dans l'annexe.

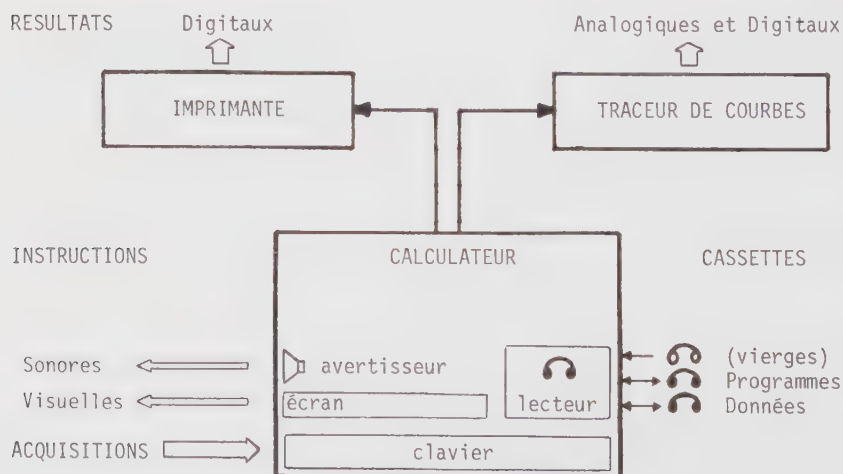


Figure 5

## LISTE

Ce programme permet de répertorier des spectres de masse contenus dans une cassette en éditant leurs titres, références et diverses caractéristiques.

## TRANSFERE DATA

Ce programme permet d'opérer des réorganisations de fichiers qui peuvent être nécessaires avant l'usage de certains programmes.

## NORMPLOT III

Ce programme effectue la normalisation de spectres ( $m/e < 500$ ). Il édite un tableau compact des intensités de chaque ion suivi du dessin du spectre sous une forme réduite fait à l'aide de l'imprimante.

## CORRECTEUR II

Connaissant le spectre d'une impureté, ce programme permet la correction du spectre d'un mélange d'une substance contenant l'impureté. Il tient compte des fluctuations éventuelles du courant ionique.

## EXTRAPOLEUR

L'échange à l'eau lourde effectué sur une substance dihydroxylée n'est jamais total; le spectre obtenu est dû au mélange des molécules contenant 0, 1 ou 2 atomes de deutérium. Pour utiliser ce programme il faut posséder deux spectres enregistrés avec des molécules ayant des enrichissements différents, et les soumettre préalablement à CORRECTEUR II.

## TABULATEUR

Ce programme permet d'obtenir une liste d'au maximum 19 spectres sous forme de table, avec les intensités exprimées en pour mille.

## METASTABLE

Ce programme effectue l'opération  $m^* = m_1^2 / m_2$  avec la contrainte  $m^* < m_1$ . Partant des métastables relevés dans un spectre par l'utilisateur, et tenant compte d'un coefficient d'erreur progressif, ce programme propose des paires d'ions satisfaisant à l'intervalle d'erreur choisi.

#### CORELMET

A partir des résultats obtenus et enregistrés à l'aide du programme précédent, ce programme édite des séries de métastables pouvant correspondre à une ou plusieurs transitions choisies par l'utilisateur.

#### DIFFOMERE R

Ce programme établit pour chaque pic les différences relatives de chacun des isomères par rapport à la moyenne des pics correspondants. Un programme analogue représente les différences absolues entre les spectres d'isomères.

#### FRAGMENT C.H.O.

Ce programme permet d'obtenir les compositions élémentaires possibles (C, H, O) d'un ion de masse donnée. Connaissant la formule brute de l'ion moléculaire ainsi que le nombre minimum d'atomes H et O (déterminé grâce aux déplacements éventuels observés dans les spectres d'analogues marqués), ce programme ne donne que des formules brutes compatibles avec ces contraintes. De plus il fournit le nombre de degrés d'insaturation (cycles + liaisons multiples) des formules proposées.

#### DESPEMA

Ce programme permet de représenter à l'aide du traceur de courbes les spectres de masse au format désiré. Une option permet d'amplifier une ou deux zones des spectres.

#### DESULE et DESULE SM

Ces deux programmes permettent de dessiner à l'échelle désirée des formules développées de sucres furanniques acétonés pour l'un, et toute une série de fragments utiles aux schémas de dégradation pour l'autre.

B I B L I O G R A P H I E

1. H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams, "Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry", vol. 2, 203-240, Holden-Day, San-Francisco 1964.
2. K. Biemann, "Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles", 71-73, Springer-Verlag, New-York 1966.
3. S. Coffey, "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", vol. 1, part. F, 133-139, Elsevier publishing Company 1967.
4. G.R. Waller, "Biochemical Application of Mass Spectrometry", 313-350, Wiley - Interscience, New-York 1972.
5. L. Loenngren & S. Svensson, Adv. Carbohydrate Chem. Biochem., 29, 41, 1974.
6. K. Biemann, Progr. Chem. Org. Nat. Prod., 24, 1, 1966.
7. D.H. Williams, "Specialist Periodical Report: Mass Spectrometry",  
vol. 1, 164, 1968 - 1970.  
vol. 2, 169, 1970 - 1972.  
vol. 3, 246, 310 & 371, 1972 - 1974  
The Chemical Society Burlington House, London, W1V0BN.
8. R.D. Gutrie, "Specialist Periodical Report: Carbohydrate Chemistry",  
vol. 1, 186, 1967.  
vol. 2, 199, 1968.  
vol. 3, 178, 1969.  
J.S. Brimacombe, "Specialist Periodical Report: Carbohydrate Chemistry",  
vol. 4, 158, 1970  
vol. 5, 171, 1971.  
vol. 6, 172, 1972.  
vol. 7, 186, 1973.  
vol. 8, 175, 1974.  
The Chemical Society Burlington House, London, W1V0BN.
9. N.K. Kochetkov, N.S. Wulfson, O.S. Chizhov & B.M. Zolotarev, Tetrahedron, 19, 2209, 1963.

10. K. Heyns & D. Müller, *Tetrahedron*, 21, 55, 1965.
11. O.S. Chizhov, B.M. Zolotarev & N.K. Kochetkov, *Chem. Abstr.*, 67, 82365, 1967.
12. K. Biemann, D.C. De Jongh & H.K. Schnoes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1763, 1963.
13. N.K. Kochetkov & O.S. Chizhov, *Tetrahedron*, 21, 2029, 1965.
14. D.C. De Jongh, *J. Org. Chem.*, 30, 453, 1965.
15. O.S. Chizhov, N.V. Molodtsov & N.K. Kochetkov, *Carbohydrate Res.*, 4, 273, 1967.
16. D.C. De Jongh, J.D. Hribar & S. Hannessian, *Abstr. Papers*, 153rd Nat. Meet. Amer. Chem. Soc. Miami Beach, Fla., Abstract C-27 1967.
17. B. Kraska, A. Klemmer & H. Hagedorn, *Carbohydrate Res.*, 36, 398, 1974.
18. V. Kovacik, P. Kovac & R.L. Whistler, *Carbohydrate Res.*, 31, 377, 1973.
19. H.B. Boren, P.J. Garegg, L. Kenne, A. Pilotti, S. Svensson & C.G. Swahn, *Acta Chem. Scand.*, 27, 3557, 1973.
20. K.G. Das & B. Thayumanavan, *Org. Mass Spectrometry*, 6, 1063, 1972.
21. N.K. Kochetkov & O.S. Chizhov, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 21, 39, 1966.
22. O.S. Chizhov, L.A. Polyakova & N.K. Kochetkov, *Chem. Abstr.*, 62, 110d, 1965.
23. J. Moor & E.S. Waight, *Biomedical Mass Spectrom.*, 2, 36, 1975.
24. C.C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita & W.W. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2497, 1963.
25. J.P. Kamerling, J.F.G. Vliegthart, J. Vink & J.J. de Ridder, *Tetrahedron*, 28, 4375, 1972.
26. J.J. Dobhun & J.L. Wiebers, *Org. Mass Spectrometry*, 3, 669, 1970.
27. J.B. Westmore, D.C.K. Lin, K.K. Ogilvie, H. Wayborn & J. Berestiansky, *Org. Mass Spectrometry*, 6, 1243, 1972.
28. W.A. König, K. Zech, R. Ulmann & N. Voelter, *Chem. Ber.*, 105, 262, 1972.
29. A.M. Lawson, R.N. Stillwell, M.M. Tacker, K. Tsuboyama & J.A. McCloskey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1014, 1971.
30. D.C. De Jongh, "Mass Spectrometry of Nucleic Acid Components"; dans "Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry", W.W. Zorbach & R.S. Tipson, 2, 145, Wiley-Interscience, New-York, 1973.
31. S.J. Shaw, D.M. Desiderio, K. Tsuboyama & J.A. McCloskey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2510, 1970.
32. H.D. Beckey, *Z. Anal. Chem.*, 99, 207, 1965.
33. H. Krone & H.D. Beckey, *Org. Mass Spectrometry*, 2, 427, 1969.
34. H. Krone & H.D. Beckey, *Org. Mass Spectrometry*, 5, 983, 1971.

35. P. Brown, G.R. Pettit & R.K. Robins, *Org. Mass Spectrometry*, 2, 521, 1969.
36. P. Brown, F.R. Brüscheiler, G.R. Pettit & T. Reischtein, *Org. Mass Spectrometry*, 5, 573, 1971.
37. J. Moor & E.S. Waight, *Org. Mass Spectrometry*, 9, 903, 1974.
38. H.R. Schulten, *Biomedical Mass Spectrometry*, 1, 120, 1974.
39. H.M. Fales, G.W.A. Milne & M.L. Vestal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 3682, 1969.
40. A.M. Hogg & T.L. Nagabushan, *Tetrahedron Letters*, 4827, 1972.
41. D.C. De Jongh, E.B. Hills, J.D. Hribar, S. Hanessian & T. Chang, *Tetrahedron*, 29, 2707, 1973.
42. P.A. Finan, R.I. Reed & W. Snedden, *Chemistry & Industry*, 1172, 1958.
43. D.C. De Jongh & K. Biemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 67, 1964.
44. J.M.J. Tronchet & B. Baehler, *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 46, 269, 1971.
45. J.M.J. Tronchet, *Biologie Médicale*, 4, 83, 1975.
46. J.A. Schwarcz & A.S. Perlin, *Carbohydrate Res.*, 45, 317, 1975.
47. H. Audier, M. Fétizon, J-C. Gramain, J. Schalbar & B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. France*, 1880, 1964.
48. H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams, dans "Mass Spectrometry of Organic Compounds", 263, Holden-Day, San-Francisco 1967.
49. O.S. Chizhov, L.S. Golovkina & N.S. Wulfson, *Carbohydrate Res.*, 6, 143, 1968.
50. J.A. Mc Closkey & M.J. Mc Clelland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 5090, 1965.
51. R.E. Wolf, G. Wolf & J.A. Mc Closkey, *Tetrahedron*, 22, 3093, 1966.
52. V. Kovacic, S. Bauer & J. Rosik, *Carbohydrate Res.*, 8, 291, 1968.
53. A.B. Delfino & A. Buchs, *Topics in Current Chemistry*, 39, 109, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York 1973.

## RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION

Certains des résultats que nous présentons ici ont déjà fait l'objet d'une publication (Mémoires A et B); d'autres sont rassemblés et discutés dans des manuscrits qui ont été soumis pour être publiés (Mémoire C) ou qui sont prêts à être soumis (Mémoires D et E). Enfin dans une dernière partie nous présentons des résultats pour lesquels nous n'avons pas encore choisi le mode de publication.

MEMOIRE A

Etude par spectrométrie de masse des 0-isopropylidène-1,2-*thréo*- et -*érythro*-  
furannoses et des quatre désoxy-5-0-isopropylidène-1,2-pentofurannoses.

Publié dans Helvetica Chimica Acta. Vol. 57, 1974.

# HELVETICA CHIMICA ACTA

---

EDENDA CURAT SOCIETAS CHIMICA HELVETICA

Volumen 57  
Fasciculus quintus  
1974

**148. Etude par spectrométrie de masse des O-isopropylidène-  
1,2-*thréo*- et -*érythro*-furannoses et des quatre désoxy-5-O-  
isopropylidène-1,2-pentofurannoses**

par **Armand Buchs, Alain Glangetas et Jean M.J. Tronchet**

Laboratoire de Spectrométrie de masse, 16, Bd d'Yvoy, 1211 Genève 4 et  
Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30 Quai E. Ansermet, 1211 Genève 4

(14. V. 74)

VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA  
4002 BASEL, SCHWEIZ

---

SEPARATUM

148. Etude par spectrométrie de masse des O-isopropylidène-  
1,2-*thréo*- et -*érythro*-furannoses et des quatre désoxy-5-O-  
isopropylidène-1,2-pentofurannoses

par Armand Buchs, Alain Glangetas et Jean M.J. Tronchet

Laboratoire de Spectrométrie de masse, 16, Bd d'Yvoy, 1211 Genève 4 et  
Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30 Quai E. Ansermet, 1211 Genève 4

(14. V. 74)

*Summary.* The mass spectra of the O-isopropylidene derivatives of *threo*- and *erythro*-furanose and those of the four C(4) methylated stereoisomers have been studied. Fragmentation modes based upon deuterium labelling, metastable peaks and high-resolution measurements are proposed. Each stereoisomer can be characterized by its low-resolution mass spectrum.

Ce mémoire décrit une étude de la fragmentation des substances représentées dans la Figure 1. Cette étude a été effectuée à l'aide des spectres de masse des molé-

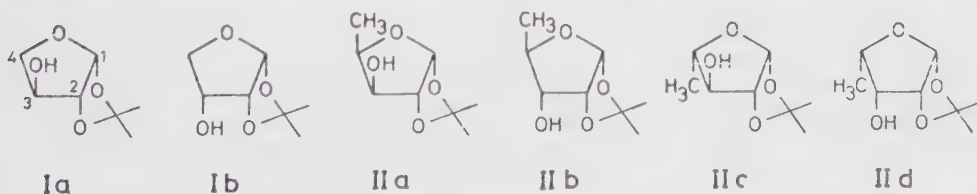


Fig. 1. Composés étudiés

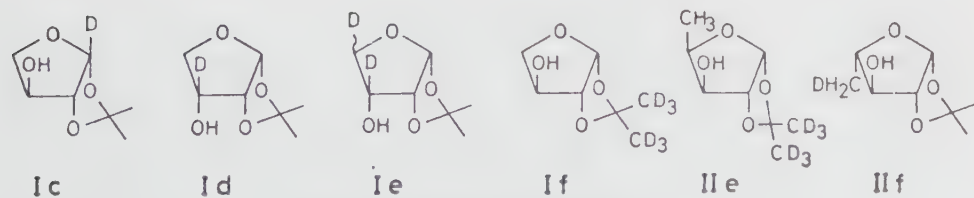


Fig. 2. Substances deutériées utilisées

cules deutériées indiquées dans la Fig. 2 ainsi que de spectres enregistrés après échange des atomes H hydroxyliques par du deutérium.

**1. Partie Expérimentale.** – 1.1. *Préparation des composés deutériés.* L'O-isopropylidène-1,2- $\beta$ -D-thréo-furanose-D<sub>1</sub>-1 (**Ic**) a été obtenu par réduction de la thréonolactone par LiAlD<sub>4</sub> selon le mode opératoire décrit par Isbell & al. [1] suivie de l'acétonation du thréose formé. La thréonolactone a été synthétisée par oxydation de l'acide ascorbique selon Herbert & al. [2].

L'O-isopropylidène-D<sub>6</sub>-1,2- $\beta$ -D-thréo-furanose (**If**) a été préparé par acétonation du L-thréose à l'aide d'acétone-D<sub>6</sub> suivant la technique de Steiger & Reichstein [3]; 0,02 ml de D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré et 1 g de CuSO<sub>4</sub> anhydre ont été ajoutés à 5 ml d'acétone-d<sub>6</sub> contenant 1 g de L-thréose. La solution a ensuite été agitée à température ambiante et récupération par distillation de l'acétone-d<sub>6</sub>. **IIf** a été récupéré de l'excès d'acétone deutérié, **If** a été extrait par 3 fois 5 ml d'éther et purifié par chromatographie en phase gazeuse.

Le désoxy-5-O-isopropylidène-D<sub>6</sub>-1,2- $\alpha$ -D-xylofuranose (**IIf**) a été préparé à partir du composé non deutérié par échange avec l'acétone-d<sub>6</sub>. 200 mg de substance non deutériée ont été dissous dans 2 ml d'acétone-d<sub>6</sub> contenant 0,2 ml de D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré et 200 mg de CuSO<sub>4</sub> anhydre. Après 20 h d'agitation à température ambiante et récupération par distillation de l'acétone-d<sub>6</sub>, **IIf** a été extrait par 3 fois 5 ml de CHCl<sub>3</sub> et purifié par chromatographie en phase gazeuse. Rendement: env. 20%. Les synthèses de **Id** et de **Ie** ont été décrites par Tronchet & Tronchet [4], celle de **IIf** par Graf [5]. L'échange des atomes H hydroxyliques par du deutérium a été effectué par introduction simultanée de D<sub>2</sub>O et des substances dans le spectromètre de masse; les spectres ont ensuite été corrigés à 100% d'échange. La pureté isotopique des substances deutériées est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1. Pureté isotopique des composés deutériés

| Composé    | Nombre théorique de<br>D par molécule <sup>a)</sup> | mol % à                                |    |    |    |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|----|----|----|
|            |                                                     | 0                                      | 1  | 2  | 3  |
|            |                                                     | atomes de D par molécule <sup>a)</sup> |    |    |    |
| <b>Ic</b>  | 1                                                   | 22                                     | 78 |    |    |
| <b>Id</b>  | 1                                                   | 5                                      | 95 |    |    |
| <b>Ie</b>  | 2                                                   | 2                                      | 6  | 92 |    |
| <b>If</b>  | 3                                                   | 0                                      | 4  | 9  | 87 |
| <b>IIf</b> | 3                                                   | 0                                      | 6  | 8  | 86 |
| <b>IIf</b> | 1                                                   | 4                                      | 96 |    |    |

<sup>a)</sup> Par ion [M-CD<sub>3</sub>]<sup>+</sup> dans les cas de **If** et **IIf**.

1.2. *Enregistrement des spectres de masse.* Les spectres ont été enregistrés à basse résolution avec un spectromètre Varian CH-4 à 12 eV<sup>1)</sup> et à 70 eV (temp. système d'introduction: 150°, temp. source d'ionisation: 210°). Lorsqu'il y a eu ambiguïté à propos de la composition élémentaire d'un ion des mesures en haute résolution ont été effectuées avec un spectromètre Varian SM-1-B.

**2. Résultats et discussion.** – Les spectres de masse de **Ia** et de **IIf**<sup>2)</sup> enregistrés à 70 eV et à 12 eV sont représentés dans les Figures 3 et 4.

2.1 *Fragmentation des O-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furanoses.* Les mécanismes par lesquels on peut rationaliser la formation des principaux ions sont illustrés dans les schémas 1 et 2. Dans le tableau 2 sont rassemblées les fragmentations qui se font à partir d'ions métastables.

<sup>1)</sup> Valeur nominale.

<sup>2)</sup> Les spectres des divers stéréoisomères sont qualitativement semblables; les principales différences dans les abondances relatives des ions sont données plus loin.

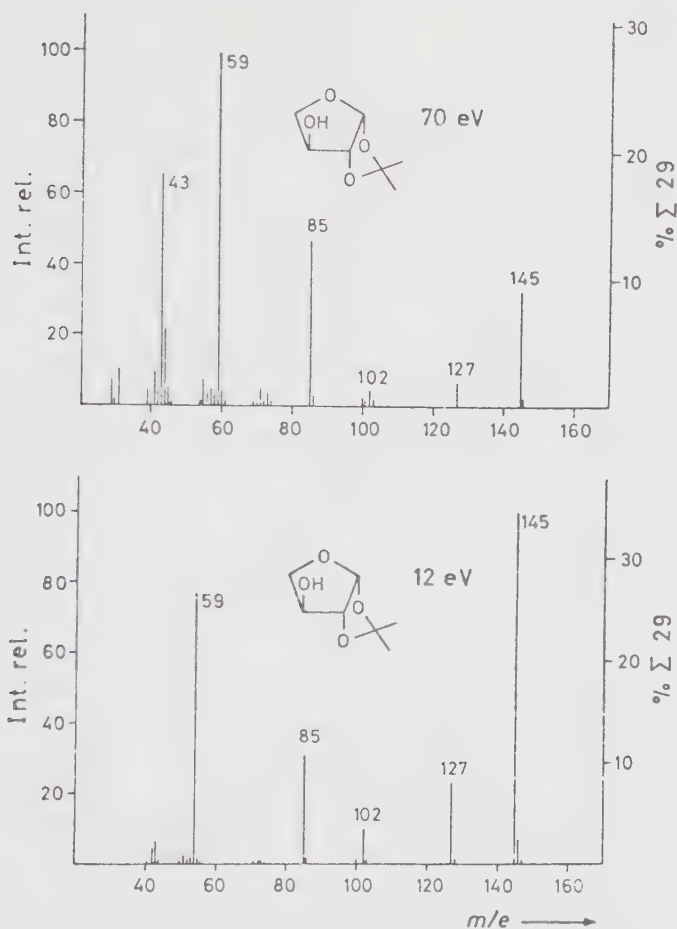


Fig. 3. Spectres de masse de l'O-isopropylidène-1,2-β-D-thréofuranose

**Élimination de  $H_2O$  par l'ion  $[M-CH_3]^+$ .** Les changements de masse que subit l'ion  $m/e$  127 dans les spectres des molécules deutériées (voir ci-après) indiquent que l'atome H éliminé avec OH $\cdot$  provient uniquement de C(2). Il s'agit d'une élimination 1,2, peu fréquente en spectrométrie de masse. Les atomes D fixés en C(1), C(3), C(4) ainsi que ceux des radicaux méthyle ne participent en effet pas à l'élimination; l'échange de l'atome H hydroxylique par D conduit dans tous les cas à une élimination de HDO $\cdot$ . La perte de  $H_2O$  se fait à partir d'un ion  $M - 15^+$  métastable comme en témoigne la présence à  $m^* = 111,2$  d'un pic métastable relativement intense.

**$m/e$  100 et  $m/e$  85.** Le signal à  $m/e$  85 est dû à deux fragmentations différentes. La plus importante consiste en une élimination de cétène par l'ion  $m/e$  127 avec transfert d'un atome d'hydrogène méthylique sur le cycle furannosique (fragment C). L'autre ion  $m/e$  85, environ 10 fois moins abondant que l'ion C, se forme par perte d'un radical  $CH_3\cdot$  à partir de  $m/e$  100, ion qui représente le cycle dioxolanne. En effet, environ 90% du signal à  $m/e$  85 se trouve à  $m/e$  86 dans les spectres de **Ic** et **Id** et

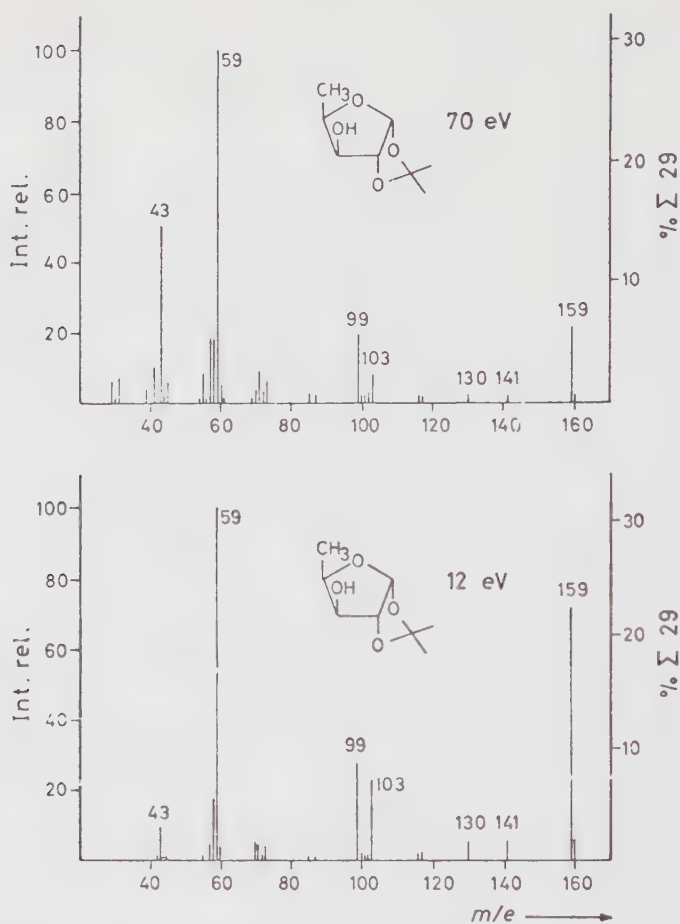


Fig. 4. Spectres de masse du désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylofuranose

Schéma 1

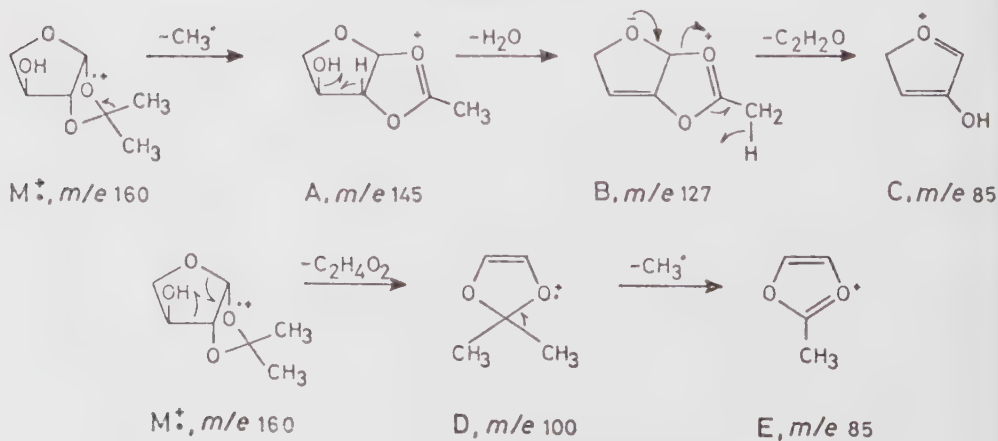
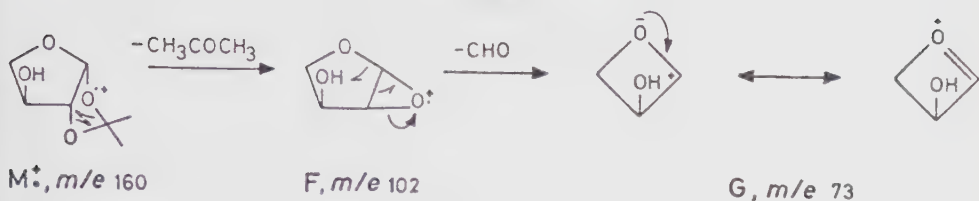


Schéma 2

Tableau 2. Pics métastables dans les spectres des *O*-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furannose (70 ev)

| $m_1$         | 160                | 145    | 127   | 102   | 100   | 73    | 59    | 58    | 41    | 41    | 40    |
|---------------|--------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $m_2$         | 102                | 127    | 85    | 73    | 85    | 55    | 41    | 43    | 40    | 39    | 39    |
| $m^*$ mesuré  | 65,0 <sup>a)</sup> | 111,2  | 56,9  | 52,2  | 72,3  | 41,5  | 28,5  | 31,9  | 39,0  | 37,1  | 38,0  |
| $m^*$ calculé | 65,03              | 111,23 | 56,89 | 52,25 | 72,25 | 41,44 | 28,49 | 31,88 | 39,02 | 37,10 | 38,02 |

a) Observé seulement dans les spectres de **Ib**.

à  $m/e\ 87$  dans celui de **Ie**. Dans le cas du composé **If** on observe un déplacement à  $m/e\ 86$  (90%) et à  $m/e\ 88$  (10%). Les deux voies de décomposition, conduisant aux fragments  $m/e\ 85$  **C** et **E** sont confirmées par des pics métastables. Une perte de cétène telle qu'elle est illustrée dans le schéma 1 à partir de l'ion  $[M - CH_3 - H_2O]^+$  à également été mise en évidence à partir de l'ion  $[M - CH_3]^+$  par McCloskey & McLelland [6] dans la fragmentation des diols vicinaux isopropylidénés qui permet de localiser la position de la double liaison dans les acides gras monoinsaturés. Ces auteurs donnent également comme voie de dégradation importante l'expulsion de  $CH_3COOH$  par l'ion  $[M - CH_3]^+$ ; de même De Jongh & Biemann [7] qui ont étudié la fragmentation de sucres isopropylidénés trouvent que la perte d'acide acétique par l'ion  $[M - CH_3]^+$  constitue un mode de décomposition important. Une telle élimination n'intervient pas dans la formation de l'ion **C**, puisque  $m/e\ 85$  est totalement absent du spectre de **If**. Il est également intéressant de relever que l'ion  $m/e\ 85$  **E** est parmi les ions importants du spectre de l'*O*-isopropylidène-2,3-D-ribofurannose [7] alors que dans le cas des composés **Ia** et **Ib** cet ion n'a qu'une importance mineure. Selon De Jongh & Biemann [7] le fragment ionisé **D** du schéma 1, précurseur de l'ion  $m/e\ 85$ , se forme à partir d'un ion  $[M - 15]^+$  et nécessite donc la présence initiale de deux cycles dioxolannes. Cela n'est pas le cas avec les composés **Ia** et **Ib**; bien que ne donnant qu'un signal de faible intensité (1% à 2% du pic de base), l'ion  $m/e\ 100$  est présent dans les spectres de ces molécules. En accord avec le mécanisme de formation sans réarrangement tel qu'il est présenté dans le schéma 1,  $m/e\ 100$  voit sa masse augmenter respectivement de une et de six unités dans les spectres de **Ic** et de **If**; sa masse ne change pas dans les spectres des autres molécules deutériées de la Fig. 2 ni lorsque l'atome H hydroxylique est remplacé par D.

$m/e\ 102$  et  $m/e\ 73$ . La perte d'acétone par l'ion moléculaire qui aboutit à la formation de l'ion  $m/e\ 102$  est nettement plus importante à 12 eV qu'à 70 eV. Un pic métastable correspondant à cette élimination n'a pu être observé qu'avec l'isomère *cis* (**Ib**). L'ion  $m/e\ 102$  dont la formation et la décomposition sont illustrées dans le

schéma 2 est le précurseur de  $m/e$  73. D'après les changements de masse du fragment **G** (schéma 2) mis en évidence dans les spectres des molécules deutériées, l'atome H emporté par le radical  $\text{CHO}\cdot$  provient de C(1) et il est probable que C(1) soit l'atome de carbone éliminé.

En plus des ions dont la formation est rationalisée dans les schémas 1 et 2 on trouve encore dans les spectres de **Ia** et de **Ib** des signaux importants à  $m/e$  59, 44 et 43 ainsi qu'un signal à  $m/e$  55 dû à l'ion  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  dont la formation semble compliquée et à l'ion  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ . L'acétone protonée est un ion caractéristique de la fragmentation des dérivés isopropylidénés;  $m/e$  59 donne fréquemment le pic de base, comme c'est le cas dans les spectres à 70 eV et à 12 eV de **Ia** et dans celui de **Ib** à 12 eV. Les changements de masse observés avec les molécules deutériées montrent que les atomes H de C(1), C(3) et de C(4) ne participent pas à l'élimination, environ 90% des ions  $m/e$  59 contiennent l'atome H hydroxylique et 10% l'atome H de C(2). Des pics métastables (tableau 2) indiquent que l'ion  $m/e$  41 provient, en partie du moins, de  $m/e$  59 et qu'il perd respectivement un et deux atomes H. L'ion acétylium à  $m/e$  43 provient en partie de  $m/e$  58, mais son précurseur principal est probablement l'ion  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  à partir duquel il peut se former selon un mécanisme analogue à celui proposé par De Jongh & Biemann [7] pour les sucres isopropylidénés. L'ion  $m/e$  44, important à 70 eV seulement, résulte probablement d'une rupture des liaisons C(2)-C(3) et C(4)-O; il renferme les atomes H de C(3) et de C(4) et le radical  $\text{OH}\cdot$ . Le signal à  $m/e$  55 provient de  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  (70%) et de  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$  (30%); ce dernier a pour précurseur l'ion  $m/e$  73  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ . En revanche, la formation de  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  doit faire intervenir un mécanisme complexe; dans le spectre de **If** environ 70% du signal donné par  $m/e$  55 se retrouve à  $m/e$  61;  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  renferme donc les deux groupes méthyle. Le signal à  $m/e$  55 n'a malheureusement pas une intensité suffisamment différente de celles des signaux voisins à  $m/e$  56, 57 et 58 pour que les changements de masses dans les spectres des molécules marquées autres que **If** puissent être clairement interprétés.

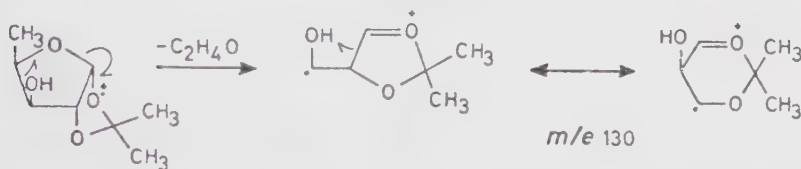
2.2 Fragmentation des composés méthylés en C(4). La substitution d'un atome H de C(4) par  $\text{CH}_3$  ne modifie pas profondément la fragmentation de **Ia** et **Ib**. On retrouve dans les spectres de **IIa**, **IIb**, **IIc** et **IId** les ions formés selon les mécanismes présentés dans les schémas 1 et 2, notamment les homologues des fragments **A**, **B**, **C**, **F** et **G** à respectivement  $m/e$  159, 141, 99, 116 et 87, ainsi que **D** et **E** à  $m/e$  100 et 85. Les pertes de  $\text{H}_2\text{O}$  par l'ion  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  et d'acétone par l'ion moléculaire sont nettement moins prononcées que dans le cas, de **Ia** et de **Ib**. On trouve à  $m/e$  58 l'homologue de  $m/e$  44; le spectre de **IIe** confirme qu'il s'agit de la scission des liaisons C(2)-C(3) et C(4)-O sans réarrangement. Les transitions métastables rassemblées dans le tableau 3 montrent que l'on observe les mêmes modes de décomposition de  $m/e$  59, 41 et 40 qu'avec **Ia** et **Ib**.

Tableau 3. Pics métastables dans les spectres des O-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furannoses méthylés en C(4) (70 eV)

|               |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $m_1$         | 159    | 141   | 117   | 116   | 100   | 73    | 59    | 58    | 41    | 41    | 40    |
| $\downarrow$  |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $m_2$         | 141    | 99    | 99    | 87    | 85    | 55    | 41    | 43    | 40    | 39    | 39    |
| $m^*$ mesuré  | 125,1  | 69,5  | 83,8  | 65,3  | 72,3  | 41,4  | 28,5  | 31,9  | 39,0  | 37,1  | 38,0  |
| $m^*$ calculé | 125,04 | 69,51 | 83,77 | 65,25 | 72,25 | 41,44 | 28,49 | 31,88 | 39,02 | 37,10 | 38,02 |

En plus des ions formés selon des mécanismes communs aux deux classes de substances on trouve dans les spectres des quatre stéréoisomères méthylés trois ions qui n'ont pas leur équivalent dans ceux de **Ia** et **Ib**, *m/e* 117, 130 et 103. Chez les composés méthylés l'élimination de cétène ne se produit pas seulement à partir de l'ion  $[M - CH_3 - H_2O]^+$  comme chez **Ia** et **Ib**, mais également à partir de l'ion  $[M - CH_3]^+$ ; *m/e* 117 devient *m/e* 118 dans le spectre de **IIe**, confirmant ainsi le transfert d'un atome H du cycle dioxolanne sur le cycle furannosique. Les changements de masse de *m/e* 130 dans les spectres de **IIe** et de **IIe** ainsi que dans ceux enregistrés après échange avec  $D_2O$  permettent de conclure que l'ion *m/e* 130 emporte les atomes H du cycle dioxolanne et le radical  $OH\cdot$ ; un mécanisme en accord avec ces observations est présenté dans le schéma 3. Il est difficile de postuler un mécanisme de formation pour *m/e* 103. En effet l'ion  $C_5H_{11}O_2^+$  contient les neuf atomes H des radicaux méthyle et le radical  $OH\cdot$ ; *m/e* 103 se retrouve à *m/e* 109 dans le spectre de **IIe** et exclusivement à *m/e* 104 dans celui de **IIe**.

Schéma 3



**3. Différences entre les spectres des stéréoisomères.** – Des différences parfois importantes dans l'abondance relative de certains ions permettent de caractériser chaque stéréoisomère par son spectre de masse<sup>3)</sup>. Pour certains ions les différences d'abondance relative que l'on trouve entre **Ia** et **Ib**, qui sont dues à la configuration relative (*cis* ou *trans*) des atomes d'oxygène portés par C(2) et C(3) se retrouvent entre les composés méthylés *cis* (**IIb**, **IIe**) et *trans* (**IIa**, **IIf**), sans qu'intervienne l'isomérisation due à la position *exo* ou *endo* du radical  $CH_3\cdot$  de C(4). C'est le cas par exemple de l'ion  $[M - \text{acétone}]^+$  à *m/e* 102 et 116 dont l'abondance est toujours plus grande chez les isomères *cis* (**Ib**, **IIb** et **IIf**). Dans d'autres cas les différences entre **Ia** et **Ib** ne se retrouvent que pour une des configurations du radical  $CH_3\cdot$ ; c'est par exemple le cas des ions  $[M - 75]^+$  à *m/e* 85 et 99 dont la formation est favorisée chez les isomères *trans* (**Ia**, **IIf**) seulement quand  $CH_3\cdot$  a la configuration *endo*. Les principales différences sont rassemblées dans les tableaux 4 et 5. Les résultats qui figurent dans ce

Tableau 4. Différences entre les spectres des *O*-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furannoses

| <i>m/e</i> | 12 eV                  |           | 70 eV     |           |
|------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|
|            | <b>Ia</b>              | <b>Ib</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> |
|            | Abondance relative (%) |           |           |           |
| 59         | 77                     | 100       | –         | –         |
| 85         | –                      | –         | 47        | 36        |
| 102        | 10                     | 25        | 4         | 9         |
| 145        | 100                    | 92        | 33        | 42        |

<sup>3)</sup> Pour autant que les spectres soient enregistrés avec le même instrument.

dernier tableau montrent que presque toujours ce sont les deux isoméries, *cis-trans* et *endo-exo* qui sont responsables des différences dans les abondances relatives. Dans certains cas cependant, comme par exemple pour les ions  $m/e$  103 à 70 eV et  $m/e$  116 à 12 eV et 70 eV, l'isomérie *endo-exo* n'a pas d'influence; dans d'autres cas, plus rares, c'est l'isomérie *cis-trans* qui n'intervient pas, comme c'est par exemple le cas pour les ions  $m/e$  99 de **IIa** et **IIb** à 70 eV et  $m/e$  103 de **IIc** et **IId** à 12 eV.

Tableau 5. Différences entre les spectres des *O*-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furanoses méthylés en C(4)

| $m/e$ | 12 eV                  |            |            |            | 70 eV      |            |            |            |
|-------|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|       | <b>IIa</b>             | <b>IIb</b> | <b>IIc</b> | <b>IId</b> | <b>IIa</b> | <b>IIb</b> | <b>IIc</b> | <b>IId</b> |
|       | abondance relative (%) |            |            |            |            |            |            |            |
| 57    | 4                      | 2          | 1          | 4          | 18         | 11         | 9          | 17         |
| 99    | 28                     | 19         | 30         | 16         | 19         | 19         | 25         | 13         |
| 103   | 23                     | 31         | 28         | 28         | 7          | 12         | 9          | 12         |
| 116   | 2                      | 4          | 2          | 4          | 1          | 3          | 1          | 3          |
| 141   | 4                      | 3          | 8          | 4          | —          | —          | —          | —          |
| 159   | 72                     | 40         | 41         | 23         | 21         | 15         | 16         | 10         |

Ce travail a été financé en partie par le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* auquel nous exprimons notre gratitude (subside n° 2.478.71). Nous remercions également Mme F. Kloeti et Mlle B. May pour leur collaboration.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. S. Isbell, H. L. Frush, N. B. Holt & J. D. Moyer, *J. of Research NBS*, **64A**, 177 (1960).
- [2] R. W. Herbert, E. L. Hirst, E. G. Percival, R. J. W. Reynolds & F. Smith, *J. chem. Soc.* **1933**, 1270.
- [3] M. Steiger & T. Reichstein, *Helv.* **19**, 1016 (1936).
- [4] J. M. J. Tronchet & J. Tronchet, *Helv.* **53**, 1174 (1970).
- [5] R. Graf, Thèse de Doctorat ès-Sciences, n° 1613, Université de Genève (1973).
- [6] J. A. McCloskey & M. J. McClelland, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5090 (1965).
- [7] D. C. DeJongh & K. Biemann, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 67 (1964).

MEMOIRE B

Etude en spectrométrie de masse de la fragmentation de di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-hexofurannoses.

Publié dans Organic Mass Spectrometry. Vol. 10, 1975.

# ETUDE EN SPECTROMETRIE DE MASSE DE LA FRAGMENTATION DE DI-*O*-ISOPROPYLIDENE-1,2-5,6- $\alpha$ -D-HEXOFURANNOSES

ARMAND BUCHS† et ALAIN GLANGETAS

Laboratoire de Spectrométrie de masse de l'Université, 16 Bd d'Yvoy,  
1211 Genève 4, Suisse

JEAN M. J. TRONCHET

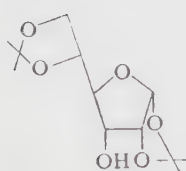
Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'Université, 30 Quai Ernest Ansermet,  
1211 Genève 4, Suisse

(Received 10 February 1975; accepted 12 June 1975)

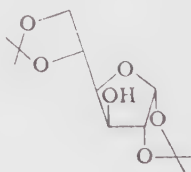
**Abstract**—The mass spectra of three stereoisomeric 1,2-5,6-di-*O*-isopropylidene- $\alpha$ -D-hexofuranoses have been investigated. Fragmentation mechanisms based upon the results which were obtained with deuterium labelled molecules are proposed.

**Résumé**—La fragmentation de trois stéréoisomères de la classe des di-*O*-isopropylidène-1,2-5,6- $\alpha$ -D-hexofuranoses a été étudiée à l'aide de molécules deutériées. Des mécanismes sont proposés pour expliquer la formation des principaux ions.

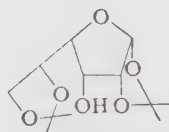
DANS un mémoire décrivant la fragmentation de dérivés acétonés d'hexoses et de pentoses, De Jongh et Biemann<sup>1</sup> ont proposé certaines voies de dégradation pour le di-*O*-isopropylidène-1,2-5,6- $\alpha$ -D-glucofuranose (II) à l'aide du spectre du composé marqué V. Comme nous avons à notre disposition une intéressante série d'analogues deutériés de II ainsi que de ses isomères *gulo* (III) et *allo* (I), il nous a paru utile d'étudier leur comportement en spectrométrie de masse et de compléter ainsi notre étude des pentoses acétonés.<sup>2</sup> On trouve rassemblés ci-dessous les composés dont nous avons étudié la fragmentation.



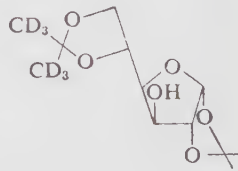
(I)



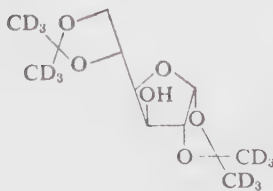
(II)



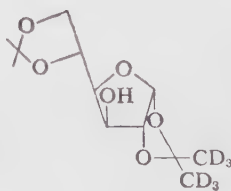
(III)



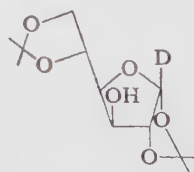
(IV)



(V)

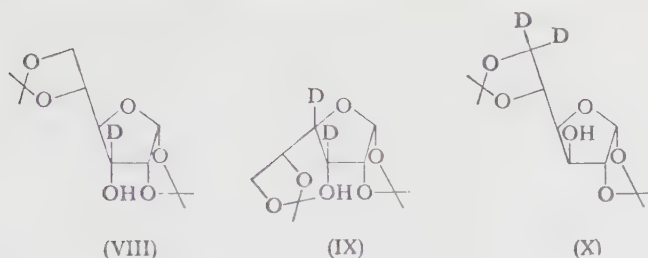


(VI)



(VII)

† A qui la correspondance doit être adressée.



## PARTIE EXPERIMENTALE

*Préparation des substances étudiées*

Le di-O-isopropylidène-1,2-5,6- $\alpha$ -D-glucofuranose (II) et ses stéréoisomères I et III ont été préparés selon des méthodes décrites par Schmidt<sup>3</sup> (II), Meyer zu Reckendorf<sup>4</sup> (III) et Theander<sup>5</sup> (I). Le composé VIII a été obtenu de la même manière que I mais en remplaçant  $\text{KBH}_4$  par  $\text{KBD}_4$ ; IX a été préparé par réduction de l'acétate d'énol correspondant avec  $\text{NaBD}_4$ .<sup>6</sup>

Le O-isopropylidène-1,2-O-isopropylidène-d<sub>6</sub>-5,6- $\alpha$ -D-glucofuranose (IV) a été obtenu en traitant 500 mg de monoisopropylidène synthétisé par hydrolyse de II selon la méthode de Blindenbacher et Reichstein<sup>7</sup> avec 5 g d'acétone-d<sub>6</sub> contenant 1 g de  $\text{CuSO}_4$  anhydre et 0,05 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. La solution a été agitée à température ambiante durant 1 h puis neutralisée par  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Après récupération de l'acétone-d<sub>6</sub> par distillation, IV a été extrait du résidu par trois fois 10 ml de  $\text{CHCl}_3$ . Cette méthode nous a également permis d'obtenir le O-isopropylidène-d<sub>4</sub>-1,2-O-isopropylidène-5,6- $\alpha$ -D-glucofuranose (VI) à partir du composé dodécadeutérieré (V) qui fut lui-même préparé selon une méthode que nous avons décrite dans un mémoire précédent.<sup>2</sup>

Le di-O-isopropylidène-1,2-5,6- $\alpha$ -D-glucofuranose-d<sub>1</sub>-1 (VII) a été obtenu par réduction de la gluconolactone avec  $\text{LiAlD}_4$ <sup>8</sup> et le di-O-isopropylidène-1,2-5,6- $\alpha$ -D-glucofuranose-d<sub>2</sub>-6,6' (X) selon une méthode décrite par Lemieux et Stevens.<sup>9</sup>

L'échange des atomes d'hydrogène hydroxyliques contre des atomes de deutérium a été effectuée par introduction simultanée de  $\text{D}_2\text{O}$  et de la substance dans le spectromètre de masse; les spectres ont ensuite été corrigés à 100 % d'échange. La pureté isotopique des substances deutériées est indiquée dans le Tableau 1.

*Enregistrement des spectres de masse*

Les spectres ont été enregistrés à 12 et à 70 eV avec un spectromètre Varian-CH-4. La température du système d'introduction était maintenue à 150 °C et celle de la source d'ionisation à 210 °C.

TABLEAU 1. PURETE ISOTOPIQUE DES SUBSTANCES ETUDIEES

| Composé | Nombre théorique<br>d'atomes D par<br>molécule | % de molécules avec |    |    |   |   |   |    |    |    |    |
|---------|------------------------------------------------|---------------------|----|----|---|---|---|----|----|----|----|
|         |                                                | 0                   | 1  | 2  | 3 | 4 | 5 | 6  | 10 | 11 | 12 |
| (IV)    | 6                                              | —                   | —  | —  | — | 2 | 8 | 90 | —  | —  | —  |
| (V)     | 12                                             | —                   | —  | —  | — | — | — | —  | 2  | 14 | 84 |
| (VI)    | 6                                              | 5                   | —  | —  | — | 2 | 7 | 86 | —  | —  | —  |
| (VII)   | 1                                              | 22                  | 78 | —  | — | — | — | —  | —  | —  | —  |
| (VIII)  | 1                                              | 6                   | 94 | —  | — | — | — | —  | —  | —  | —  |
| (IX)    | 2                                              | 3                   | 15 | 82 | — | — | — | —  | —  | —  | —  |
| (X)     | 2                                              | —                   | 3  | 97 | — | — | — | —  | —  | —  | —  |

\* Calculé d'après les pics  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  et  $[\text{M} - \text{CD}_3]^+$ .

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres de II et des analogues deutériés IV à X, enregistrés à 12 et à 70 eV, sont reproduits dans les Figs. 1 et 2, respectivement. Les spectres de I et de III sont qualitativement semblables à celui de II; des différences dans les abondances relatives de certains ions, dont les principales sont données dans le Tableau 2, permettent néanmoins de caractériser chacun des stéréoisomères par son spectre; on remarque notamment que le spectre de III est nettement différent de ceux de I et II. Pour faciliter la discussion nous considérerons séparément les ions qui ont pour précurseurs l'ion moléculaire et ses descendants, à l'exception de l'ion  $[M - 15]^+$ , et ceux qui proviennent de la fragmentation de ce dernier. Dans le Schéma 1 sont rassemblées les voies de décomposition qui aboutissent aux ions du premier groupe. Les composés IV et VI éliminent  $\text{CH}_3\cdot$  et  $\text{CD}_3\cdot$ ; le radical méthyle est donc expulsé aussi bien du cycle dioxolanne fixé sur les atomes C-1 et C-2 que de celui attaché aux atomes C-5 et C-6. Nous désignerons par fragments *têtes* ceux qui sont le résultat d'une décomposition affectant le cycle dioxolanne comportant les atomes C-1 et C-2 et par fragments *queues* ceux qui sont issus de décompositions impliquant l'autre cycle dioxolanne. Les calculs montrent que la fragmentation qui conduit à l'ion  $q\text{-}a^\dagger$  (Schéma 1) à partir de II est quatre fois plus importante que celle qui fournit l'ion  $t\text{-}a$ . Cette différence est probablement due à l'influence qu'exerce le cycle furannosique et son atome d'oxygène sur la stabilité de l'ion  $t\text{-}a$ . L'ion moléculaire  $[M]^+$ , absent de tous les spectres que nous avons étudiés, élimine  $\text{OH}\cdot$  pour donner un faible signal à  $m/e$  243 (0,1 %); l'ion  $[M - \text{OH}]^+$  perd ensuite le cycle dioxolanne *queue* et l'ion  $m/e$  142 qui en résulte expulse un radical  $\text{CHO}\cdot$  contenant l'atome C-1; à 70 eV cet ion contribue pour environ 90 % au pic  $m/e$  113. L'ion  $m/e$  231 provient de la même élimination mais se faisant directement à partir de l'ion moléculaire. Le fragment voisin, à  $m/e$  229, également de peu d'importance, résulte d'une perte de  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot$  par  $[M]^+$ , le fragment expulsé étant formé de l'atome C-6 et de ses deux atomes H ainsi que de l'atome H hydroxylique.

TABLEAU 2. PRINCIPALES DIFFERENCES ENTRE LES SPECTRES DES STEREOISOMERES I, II ET III

| $m/e$ | Abondances relatives (%) |      |       |       |      |       |
|-------|--------------------------|------|-------|-------|------|-------|
|       | 70 eV                    |      |       | 12 eV |      |       |
|       | (I)                      | (II) | (III) | (I)   | (II) | (III) |
| 59    | 12                       | 12   | 12    | 72    | 67   | 8     |
| 72    | 6                        | 5    | 4     | 19    | 15   | 2     |
| 85    | 2                        | 4    | 4     | 12    | 22   | 2     |
| 101   | 74                       | 100  | 21    | 75    | 98   | 47    |
| 109   | 1                        | 2    | 2     | 2     | 4    | 1     |
| 113   | 8                        | 8    | 3     | 6     | 7    | 10    |
| 127   | 18                       | 15   | 5     | 26    | 27   | 5     |
| 129   | 7                        | 6    | 1     | 8     | 8    | 1     |
| 145   | 1                        | 2    | 0,3   | 2     | 4    | 1     |
| 159   | 25                       | 6    | 1     | 20    | 5    | 2     |
| 185   | 5                        | 1    | 0,3   | 2     | 1    | 1     |
| 187   | 5                        | 31   | —     | 4     | 20   | —     |
| 245   | 100                      | 59   | 4     | 61    | 42   | 12    |

† Les préfixes *t* et *q* désignent respectivement les ions *têtes* et *queues*.

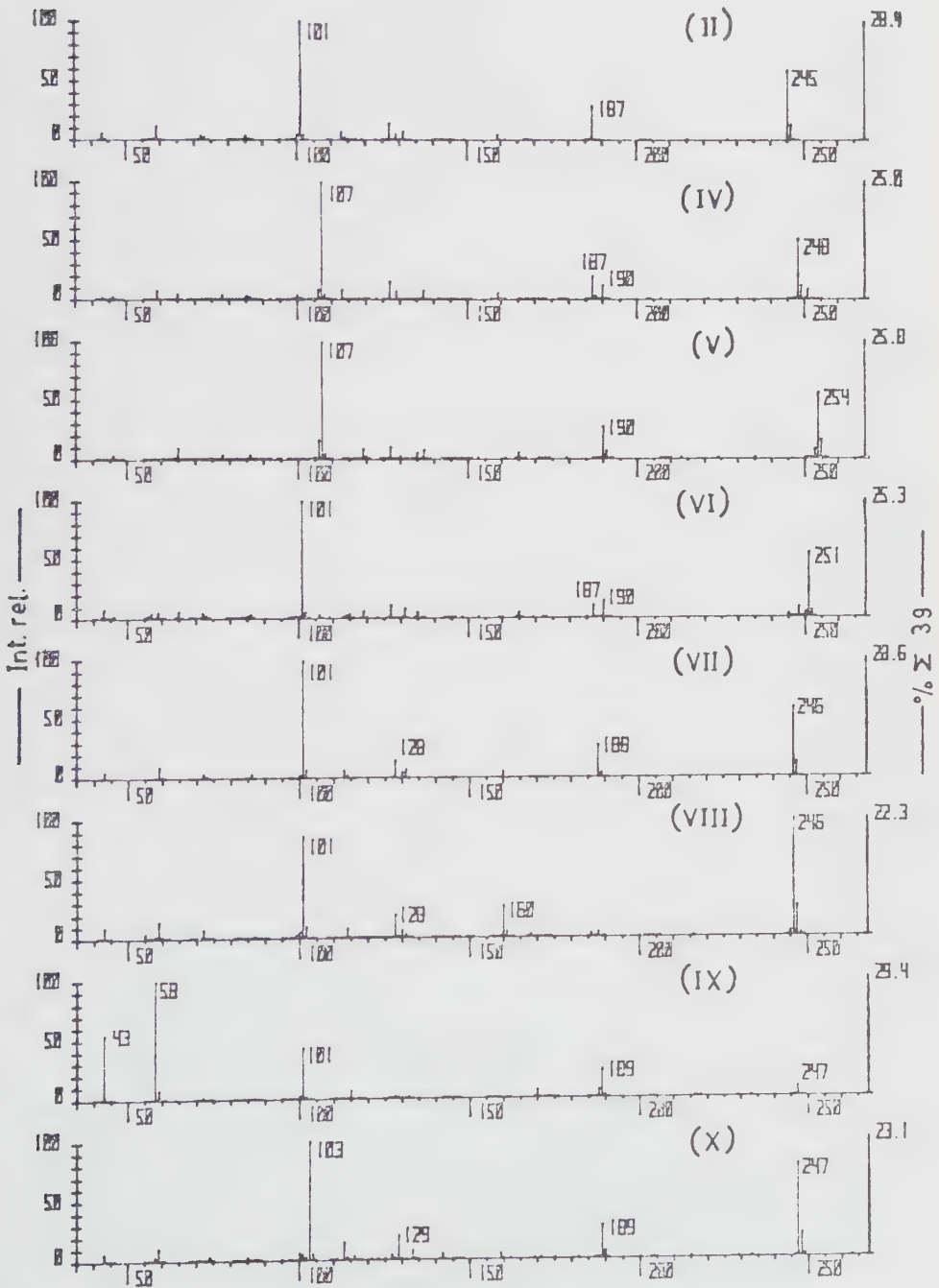


FIG. 1. Spectres de masse enregistrés à 12 eV.

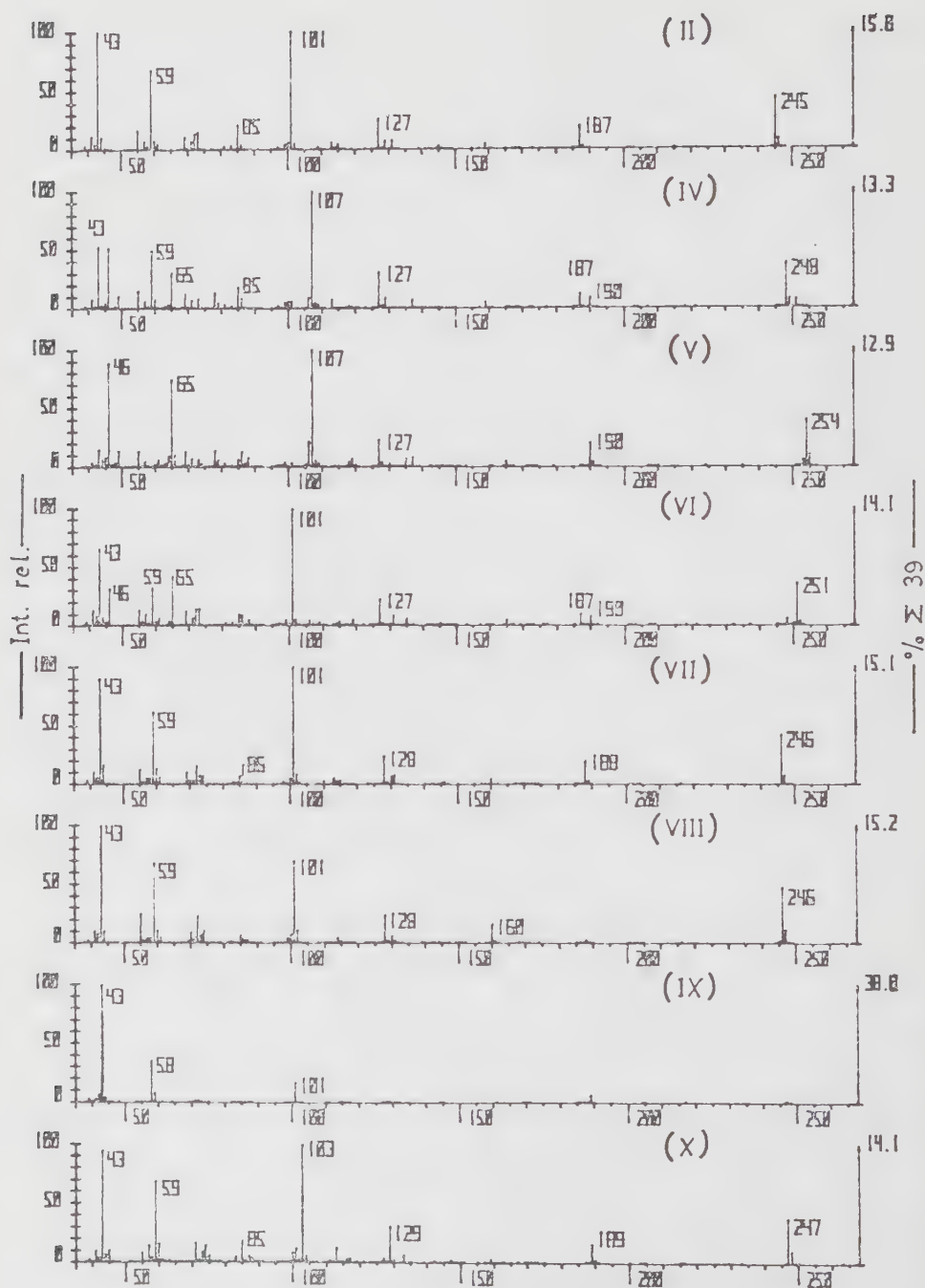


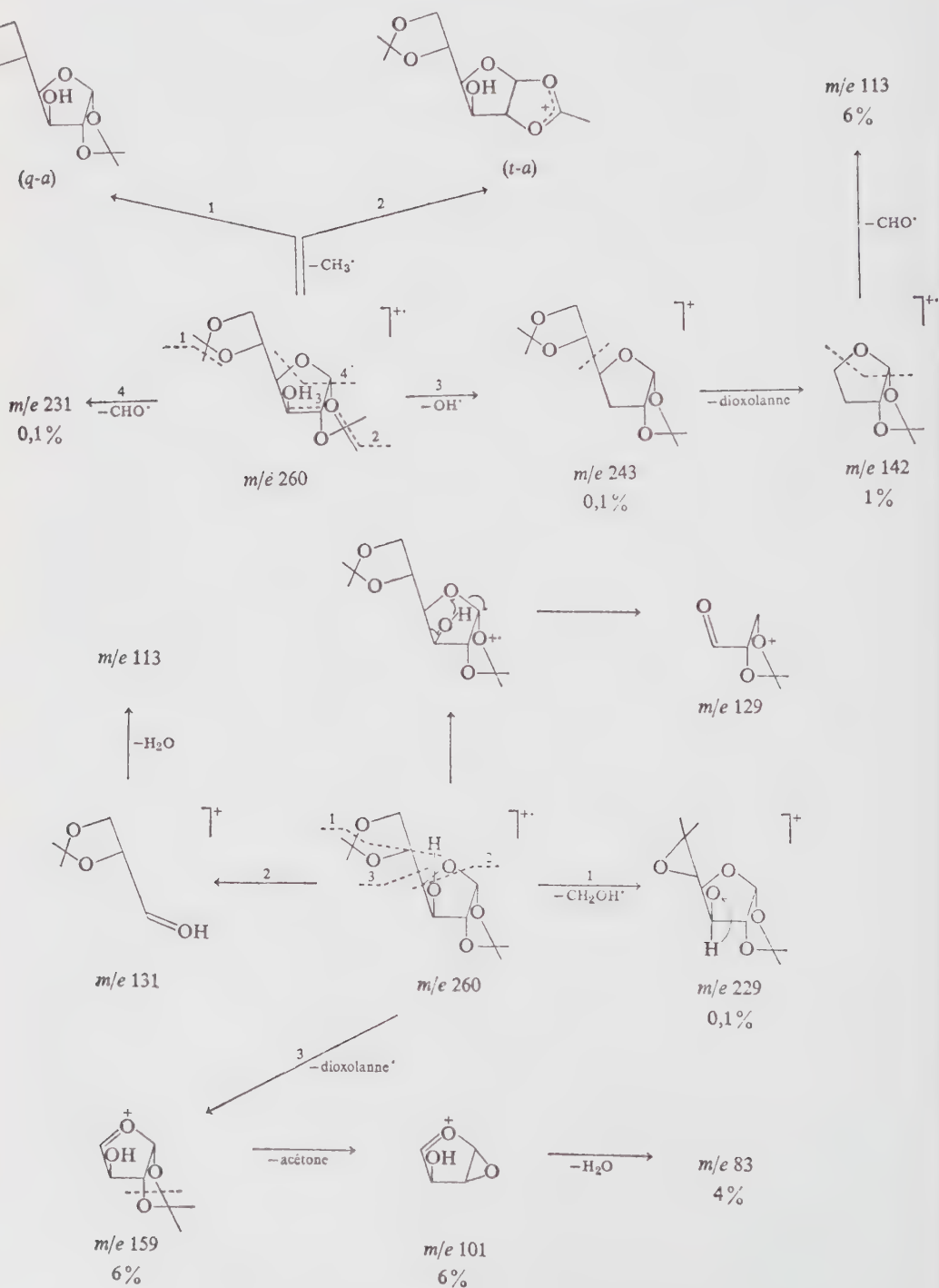
FIG. 2. Spectres de masse enregistrés à 70 eV.

Comme cela a déjà été montré,<sup>1</sup> la rupture de la liaison C-4—C-5 donne d'une part un ion important à  $m/e$  101, formé du cycle dioxolanne *queue* et d'autre part un fragment  $m/e$  159 provenant de l'expulsion de ce cycle sous forme de fragment neutre; un pic métastable à  $m^* = 64,2$  indique que  $m/e$  159 perd ensuite de l'acétone en donnant naissance à un autre ion  $m/e$  101. D'après les spectres des diverses molécules marquées cet ion contribue pour environ 6% au pic à  $m/e$  101. La scission des liaisons C-3—C-4 et C-1—O-4 avec transfert d'un atome H sur le fragment ionisé a été décrite par De Jongh et Biemann.<sup>1</sup> Ce n'est cependant pas l'atome H de C-2 qui participe à ce transfert mais celui du groupe OH $\cdot$  comme le prouvent les déplacements de masse que subit  $m/e$  131 dans les spectres des molécules dont l'atome H hydroxylique a été échangé contre un atome D. Le fait que  $m/e$  113 se retrouve en partie à  $m/e$  119 dans le spectre de IV permet de conclure qu'une fraction des ions  $m/e$  113 provient probablement de la déshydratation de  $m/e$  131.

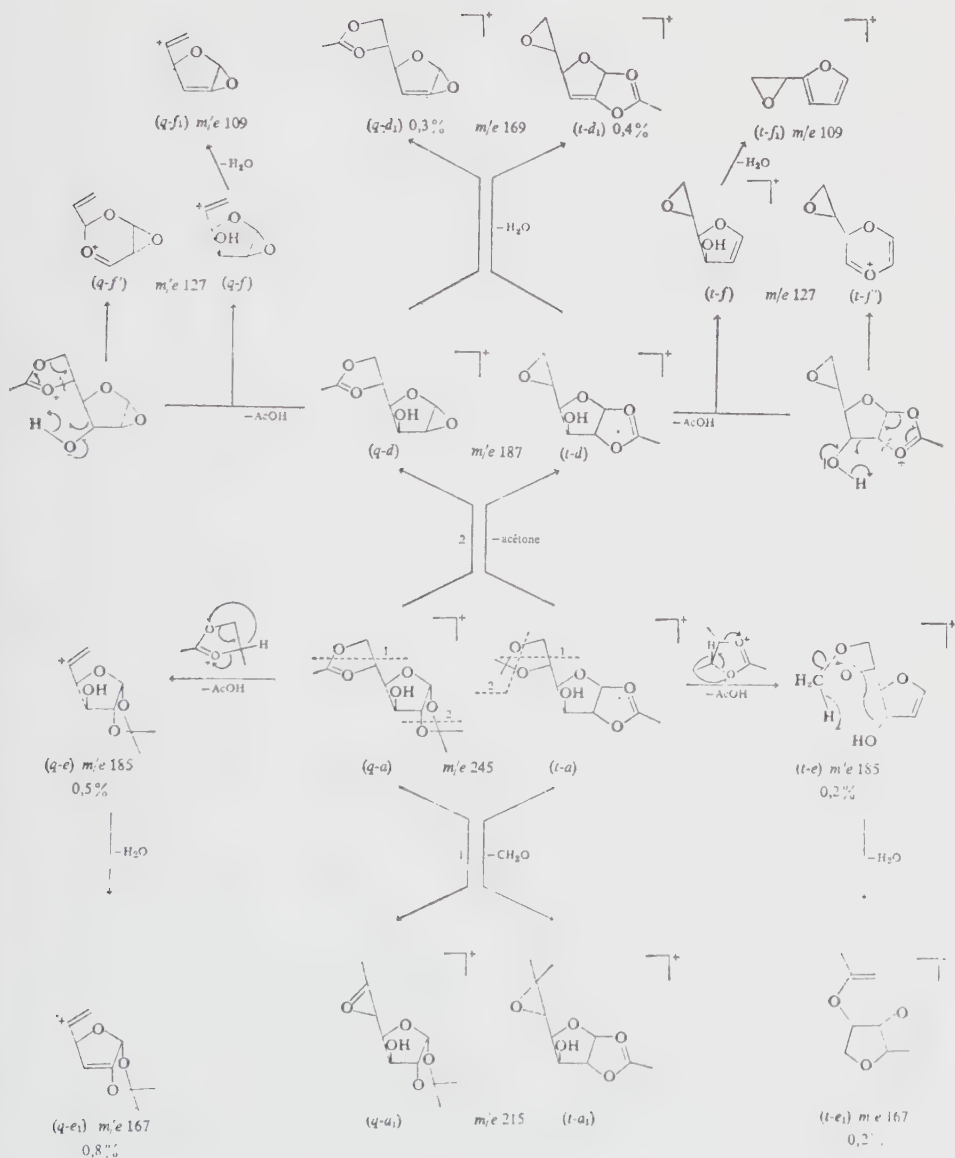
L'ion  $m/e$  129, qui représente le fragment complémentaire de  $m/e$  131, se forme par un réarrangement qui conduit à l'élimination de l'atome H hydroxylique. Les déplacements de masse qui sont observés dans les spectres des molécules deutériées VI, VII et VIII ainsi que dans II après le remplacement de l'atome H hydroxylique par un atome D sont en accord avec le mécanisme proposé dans le Schéma 1.

Des spectres de IV, V et VI on peut déduire que  $m/e$  59, l'ion qui correspond à l'acétone protonée, provient pour 60% du cycle dioxolanne de *tête* et pour 40% de l'autre cycle. L'ensemble des changements de masse observés dans les spectres des diverses molécules deutériées par échange avec D<sub>2</sub>O indique que c'est principalement (environ 70%) l'atome H hydroxylique qui est transféré sur l'acétone; l'absence de marquage en C-2 et en C-5 ne permet pas de savoir si l'autre atome H transféré sur C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O provient de l'une plutôt que de l'autre position. Plusieurs ions contribuent au pic à  $m/e$  43; 33% de ce pic sont dus à l'ion acétylium provenant du cycle dioxolanne de *tête*, 42% à l'ion acétylium de *queue*, 13% à un fragment contenant C-6 et ses deux atomes d'hydrogène et enfin 12% à un ion [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>] $^+$  que l'on retrouve à  $m/e$  49 dans les spectres de IV et de V mais pas dans celui de VI; cet ion est donc une partie du cycle dioxolanne de *queue*.

Les principaux modes de décomposition des ions [M — 15] $^+$  *têtes* et *queues* sont illustrés dans les Schémas 2 et 3. L'élimination des éléments de l'acétone par  $m/e$  245 est confirmée par un pic métastable à  $m^* = 142,8$  (Tableau 3); les ions *q-d* et *t-d* qui sont ainsi formés contribuent pour 40% et 60%, respectivement, au pic à  $m/e$  187. A  $m/e$  169 on trouve un pic de faible intensité (0,7%) qui provient d'une élimination des éléments de H<sub>2</sub>O par les ions  $m/e$  187; cette transition est confirmée par la présence à  $m^* = 152,9$  d'un pic métastable. Les atomes H de C-1, C-3, C-4 et C-5 ne sont pas touchés par cette élimination. Il s'agit donc, comme dans le cas de la perte de H<sub>2</sub>O par l'ion [M — 15] $^+$  des pentoses monoacétonés,<sup>2</sup> d'une élimination du type 1,2. Il est intéressant de noter que ce type d'élimination se retrouve dans la formation de l'ion *q-e*<sub>1</sub> à  $m/e$  167 mais pas dans celle de *t-e*<sub>1</sub>. Les précurseurs respectifs de ces deux ions que sont *q-e* et *t-e* se forment par élimination de CH<sub>3</sub>COOH par les ions [M — CH<sub>3</sub>] $^+$  *tête* et *queue*. Les spectres des molécules marquées montrent que l'atome H non méthylique de CH<sub>3</sub>COOH provient de C-1 et de C-2 dans le cas de la formation de *t-e* et de C-5 lors de la genèse de *q-e*. Un pic métastable à  $m^* = 139,9$ , que l'on retrouve correctement déplacé dans les spectres de IV, V et VI, indique qu'aussi bien *q-e* que *t-e* proviennent d'ions [M — CH<sub>3</sub>] $^+$  métastables.



SCHEMA 1



SCHEMA 2



TABLEAU 3. TRANSITIONS MÉTASTABLES

|                     | 245    | 245    | 245    | 245    | 227    | 203    | 187    | 187   | 185    | 159   | 145    | 127   | 100   |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
|                     | 227    | 203    | 187    | 185    | 185    | 185    | 169    | 127   | 167    | 101   | 127    | 109   | 85    |
| Calculé             | 210,32 | 168,20 | 142,73 | 139,69 | 150,77 | 168,59 | 152,73 | 86,25 | 150,75 | 64,15 | 111,23 | 93,55 | 72,25 |
| Mesuré <sup>a</sup> | 210,3  | 168,3  | 142,8  | 139,9  | 150,8  | 168,6  | 152,9  | 86,3  | 150,8  | 64,2  | 111,3  | 93,6  | 72,2  |

Tous les pics métastables indiqués dans ce tableau ont leurs équivalents dans les spectres des substances ériées.

Alors que l'ion  $q-e$  perd  $H_2O$  selon un mécanisme du type 1,2, la molécule d'eau expulsée par l'ion  $t-e$  emporte un atome H méthylique; un mécanisme possible pour la formation de  $t-e_1$  à  $m/e$  167 est illustré dans le Schéma 2. Une élimination d'acide acétique se produit aussi après l'expulsion de  $CH_3COCH_3$  par les ions  $[M - 15]^+$ . La transition de  $m/e$  187 à  $m/e$  127 s'effectue d'une part par des mécanismes qui sont analogues à ceux illustrés pour l'élimination de  $CH_3COOH$  par les ions  $[M - CH_3]^+$  et d'autre part selon un autre mécanisme qui fait intervenir le transfert de l'atome H hydroxylique sur le fragment neutre expulsé. Dans le spectre de II on observe un pic métastable à  $m^* = 86,3$  et dans celui de II après échange par  $D_2O$  on trouve deux pics métastables: le premier, à  $m^* = 87,2$ , correspond à la formation des ions  $q-f$  et  $t-f$  à partir de  $m/e$  188 et le second, à  $m^* = 85,8$ , à celle de  $q-f'$  et de  $t-f'$ , plus importante. Dans le spectre de II, 80 % du pic  $m/e$  127 est dû aux ions  $t-f'$  et  $q-f'$  et 20 % aux ions  $t-f$  et  $q-f$  (Schéma 2). Ces deux derniers ions éliminent ensuite  $H_2O$  pour devenir respectivement  $t-f_1$  et  $q-f_1$  à  $m/e$  109. L'absence partielle de déplacements observée dans les spectres de VII et de IX montre que ce n'est pas seulement l'atome H de C-2 qui participe à l'élimination mais également ceux de C-1 et de C-4.

Dans le Schéma 3 sont représentées des fragmentations qui sont spécifiques à l'ion  $[M - 15]^+ q-a$  seulement. Une perte de  $H_2O$  faisant intervenir un atome H méthylique du cycle dioxolanne attaché en C-1 et C-2 conduit à l'ion  $q-b$  alors que l'ion  $q-b'$  résulte lui d'une élimination d'eau du type 1,2. Des pics métastables à  $m^* = 217,4$  dans le spectre de V et à  $m^* = 214,4$  dans celui de VI accompagnent les pertes de  $H_2O$  à partir des ions  $m/e$  254 et  $m/e$  251, respectivement. Une élimination de cétène par les ions  $q-a$ ,  $q-b$  et  $q-b'$  affectant le cycle dioxolanne de queue déméthylé conduit aux ions  $q-c$  à  $m/e$  203 d'une part et aux ions  $q-b_1$  et  $q-b_1'$  à  $m/e$  185 d'autre part. Les ions  $m/e$  203 et  $m/e$  145, ce dernier provenant de la perte par  $q-c$  d'une molécule d'acétone, éliminent eux aussi  $H_2O$  par un mécanisme du type 1,2. Ces éliminations d'eau sont confirmées par des pics métastables.

**Remerciements**—Ce travail a été en partie financé par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique auquel nous exprimons notre gratitude (subside n° 2.648.721). Nous remercions également Mme F. Kloeti, Mlle B. May ainsi que M. W. Kloeti pour leur collaboration.

## BIBLIOGRAPHIE

1. D. C. De Jongh et K. Biemann, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 67 (1964).
2. A. Buchs, A. Glangetas et J. M. J. Tronchet, *Helv. Chim. Acta* **57**, 133 (1974).
3. O. T. Schmidt, in R. L. Whistler et M. L. Wolfrom (Eds.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1963, pp. 320.

4. W. Meyer zu Reckendorf, *Angew. Chem.* **79**, 151 (1967).
5. O. Theander, *Acta Chem. Scand.* **18**, 2209 (1964).
6. W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* **102**, 1072 (1969).
7. F. Blindenbacher et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **31**, 1669 (1948).
8. H. S. Isbell, H. L. Frush, N. B. Holt et J. D. Moyer, *J. Research N.B.S.* **64A**, 177 (1960).
9. R. U. Lemieux et J. D. Stevens, *Can. J. Chem.* **44**, 249 (1966).
10. J. A. McCloskey et M. J. McClelland, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5090 (1965).

MEMOIRE C

Electron-impact Mass Spectrometry of some Ketosugar Derivatives.

Soumis pour publication dans Biomedical Mass Spectrometry le 21 4 1976.

# ELECTRON-IMPACT MASS SPECTROMETRY OF SOME KETOSUGAR DERIVATIVES

ALAIN GLANGETAS AND ARMAND BUCHS<sup>†</sup>

Laboratoire de Spectrométrie de masse de l'Université, 16, Bd d'Ivoy

1211 Geneva 4, Switzerland

JEAN M.J. TRONCHET

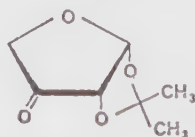
Laboratoire de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, Quai Ernest-

Ansermet, 1211 Geneva 4, Switzerland

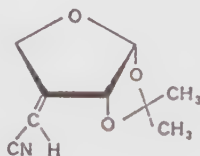
**Abstract** - The electron-impact fragmentation of 1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-glycero-tetros-3-ulofuranose has been studied with the help of deuterium and  $^{18}\text{O}$  labelling. The effect of substituting a hydrogen atom of C(4) for a  $\text{CH}_3$  radical and that of replacing the carbonyl function with a cyanomethylene substituent is also reported.

## INTRODUCTION

BRANCHED-CHAIN sugar nucleosides belong to a class of compounds which show many interesting potential applications in biology<sup>1</sup>. In order to prepare such compounds, ketosugar derivatives like 1 or substituted methylenic sugars like 2 are used as intermediates<sup>2,3</sup>.



1



2

---

<sup>†</sup> Author to whom correspondence should be addressed.

---

As ketosugars also play an important rôle in the metabolism of carbohydrates, it was interesting to study the mass spectrometry of some of these molecules. The present paper describes the fragmentation mode that could be established for the molecules shown in Figure 1, using deuterium and oxygen-18 labelling.

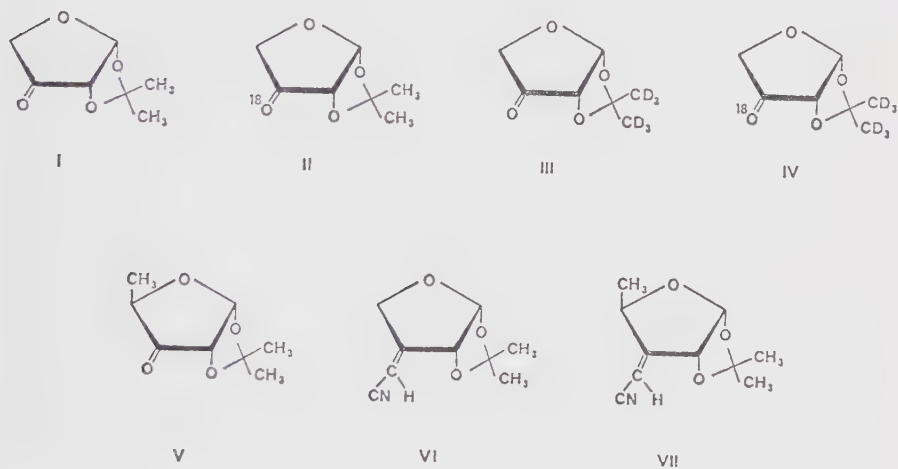


Fig. 1.

## EXPERIMENTAL

The hexadeuterated analogue (III) of 1,2-O-isopropylidene-α-D-glycero-tetros-3-ulofuranose (I) was prepared according to a method which was first described by Parikh and Jones<sup>4</sup> and slightly modified by Toppert

and Tronchet<sup>5</sup>, starting from hexadeuterated 1,2-0-isopropylidene- $\beta$ -D-threofuranose whose preparation we have already reported<sup>6</sup>. A sample containing 97% of  $d_6$  molecules and 3% of  $d_5$  ones was obtained. Cis-3-C-cyanomethylene-3-deoxy-1,2-0-isopropylidene- $\alpha$ -D-glycero-tetrofuranose (VI) was obtained after reacting I with cyanomethylenetriphenylphosphorane according to a procedure that has been described by Tronchet and Tronchet<sup>2</sup>. The synthesis of 5-deoxy-1,2-0-isopropylidene- $\alpha$ -D-erythro-pentofuranos-3-ulose (V) as well as that of cis-3-C-cyanomethylene-3,5-dideoxy-1,2-0-isopropylidene- $\alpha$ -D-erythro-pentofuranose (VII) have also been reported in a previous publication<sup>7</sup>.

The mass spectra of the  $^{18}\text{O}$ -labelled compounds II and IV were recorded after having introduced into the mass spectrometer the gem-diols that were obtained upon hydration with  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  of respectively I and III. The gem-diol compounds give spectra that are identical to those obtained with the corresponding anhydrous ketosugars. In both II and IV only about 25% of the molecules could be labelled with heavy oxygen but it was possible to correct the spectra in order to simulate a 100% exchange.

All the low-resolution spectra were measured with a Varian CH-4 mass spectrometer. The temperature was set at 150°C in the introduction system and at 210°C in the ion source. When it was required, high-resolution data were obtained with a Varian SM-1B instrument. The spectra have all been recorded at 70 eV and at 12 eV (nominal value).

## RESULTS AND DISCUSSION

The mass spectra are illustrated in Figs 2 and 3<sup>†</sup>. Scheme 1 shows how the fragmentation of I can be rationalised according to the mass shifts that are observed in the spectra of the labelled compounds. The metastable ions that can be inferred from the spectrum of I and which are confirmed in the spectra of the labelled analogues are listed in Table 1 along with

TABLE 1. Transition from metastable ions.

|             |        |        |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $m_1$       | 158    | 158    | 143   | 101   | 100   | 100   | 72    | 59    | 41    |
| ↓           |        |        |       |       |       |       |       |       |       |
| $m_2$       | 143    | 129    | 101   | 83    | 85    | 72    | 71    | 41    | 39    |
| $m^*$ found | 129.3  | 105.4  | 71.4  | 68.2  | 72.2  | 51.9  | 70.0  | 28.5  | 37.1  |
| $m^*$ calc. | 129.42 | 105.32 | 71.33 | 68.21 | 72.25 | 51.84 | 70.01 | 28.49 | 37.09 |

their respective daughter ions. While there is no molecular peak to be found in the mass spectra of the reduced analogues of I, the 1,2-O-isopropylide- $\beta$ -D-threo- and  $\alpha$ -D-erythrofuranoses, the introduction of a carbonyl function at C(3) stabilises the molecular ion; in the spectrum of I there is an important peak (13%) at  $m/e$  158 that corresponds to  $M^+$  which readily decomposes to

<sup>†</sup>The spectra of the threo isomer of V, of the trans isomer of VI and of the three stereoisomers of VII were also recorded. Since they do not show differences that deserve to be commented, they are not reported here.

the well known  $[M - \text{CH}_3]^+$  fragment that is characteristic of the acetonide derivatives. The shifts of  $m/e$  129 to respectively  $m/e$  131, 135 and 137 in the spectra of II, III and IV are in keeping with the loss of a  $\text{CHO}^\cdot$  fragment probably as it is depicted in Scheme 1. The loss of ketene from the  $[M - \text{CH}_3]^+$  ion leads to  $m/e$  101 which retains one hydrogen atom from the acetonide moiety. Such a rearrangement reaction had already been found to take place in acetonide derivatives of hydroxylated long-chain unsaturated carboxylic acids<sup>8</sup> and also during the fragmentation of the  $[M - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$  ion formed from the 1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-threo and -erythro-furanoses<sup>6</sup>. The partial shift of  $m/e$  100 to  $m/e$  102 in the spectrum of II, to  $m/e$  106 and 108 in the spectrum of IV shows that besides the loss of acetone which accounts for 28% of the  $m/e$  100 peak and which is always observed in the spectra of acetonide derivatives<sup>6,8,9,10</sup>, there is an elimination of a  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  fragment in two different ways (fragmentations 2 and 5 of Scheme 1). The ionic species that contains the carbon atoms C(1) and C(2) and the isopropylidene moiety expells a methyl radical, yielding  $m/e$  85. The fact that there is no  $m/e$  87 peak in the spectrum of II indicates that the  $m/e$  100 ion which contains the carbonyl function (fragmentation 5 of Scheme 1) does not expell a  $\text{CH}_3^\cdot$  radical.

The peak at  $m/e$  72 can be resolved into a doublet corresponding to the ions with the elemental compositions  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  (found 72,0193) and  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  (found 72,0572); the peak corresponding to the first ion is the one that remains at  $m/e$  72 in the spectra of the labelled compounds. Metastable peaks at  $m^* = 51.9$  in the spectra of I and III and at  $m^* = 50.8$  in those of II and IV assign the  $[M - \text{acetone}]^+$  ion as the precursor ion. The other  $m/e$  72 ion shifts to  $m/e$  78 in the spectra of III and IV and represents approximately 23 % of the  $m/e$  72 total ion current. Metastable peaks at  $m^* = 57.4$  and  $m^* =$

56.3 correspond to the loss of CO from the  $m/e$  106 ion of III ( $C_5H_2D_6O_2$ ) and  $C^{18}O$  from  $m/e$  108 formed from compound IV ( $C_5H_2D_6O^{18}O$ ). The presence of a rather abundant peak at  $m/e$  72 corresponding to an ion containing two methyl groups had already been observed by Wolff *et al.*<sup>11</sup> in the spectra of the acetones prepared from 1-alkene after hydroxylation. A metastable peak at  $m^* = 70.0$  is found in the spectra of I and also in those of II, III and IV, indicating thus that  $m/e$  71 originates mainly from the  $[M - \text{acetone} - CO]^+$  ion.

The main peaks in the lower mass range are  $m/e$  41, 42, 43 and 59. It is well known that  $m/e$  59 shifts to  $m/e$  65 in the spectra of molecules containing a perdeuterated dioxolane ring and that it represents protonated acetone. A metastable peak at  $m^* = 28.5$  in the spectra of I and II and at  $m^* = 32.7$  in those of III and IV indicates that the protonated acetone ion loses water and is the precursor of  $m/e$  41 (loss of HDO with formation of  $m/e$  46 in the case of III and IV). About 85% of the  $m/e$  43 ion current comes from the acetylium ion; the fact that part of  $m/e$  43 shifts to  $m/e$  45 in the spectra of the  $^{18}O$ -labelled compounds indicates that a  $C_2H_3O$  ion containing the carbonyl group is also formed. The carbonyl atoms are also part of the  $m/e$  42 ketene ion which is found at  $m/e$  44 in the spectra of II and IV.

The substitution of one of the C(4) hydrogen atom for a  $CH_3$  radical has little effect upon the fragmentation pattern; most of the mechanisms that fragment I also operate on V. The absence of a strong signal at  $m/e$  129 (corresponding to cleavage 3 of Scheme 1) and the reduced abundance of the  $[M - CH_3]^+$  ion are the main differences between the behaviour of I and V. The fact that  $m/e$  101 and 72 of I shift respectively to  $m/e$  115 and 86 in V is in agreement with the formation of  $C_4H_5O_3^+$  and  $C_3H_4O_2^+$  from I as they are proposed in Scheme 1.

On the other hand, the replacement of the carbonyl oxygen atom with a cyanomethylene function considerably alters the fragmentation. While the  $[M - CH_3]^+$  and the  $[M - CH_3 - \text{ketene}]^+$  remain important peaks since they carry with  $m/e$  43 about 50% of the total ion current in both VI and VII, the peaks that are characteristic of the isopropylidene ring, like  $m/e$  100 and  $m/e$  85, are almost completely suppressed. Metastable peaks indicate that in both VI and VII the  $[M - 57]^+$  ion (VI:  $m/e$  124; VII :  $m/e$  138) loses  $H_2O$  to yield respectively  $m/e$  106 and 120 and HCN to give respectively  $m/e$  97 and 111.

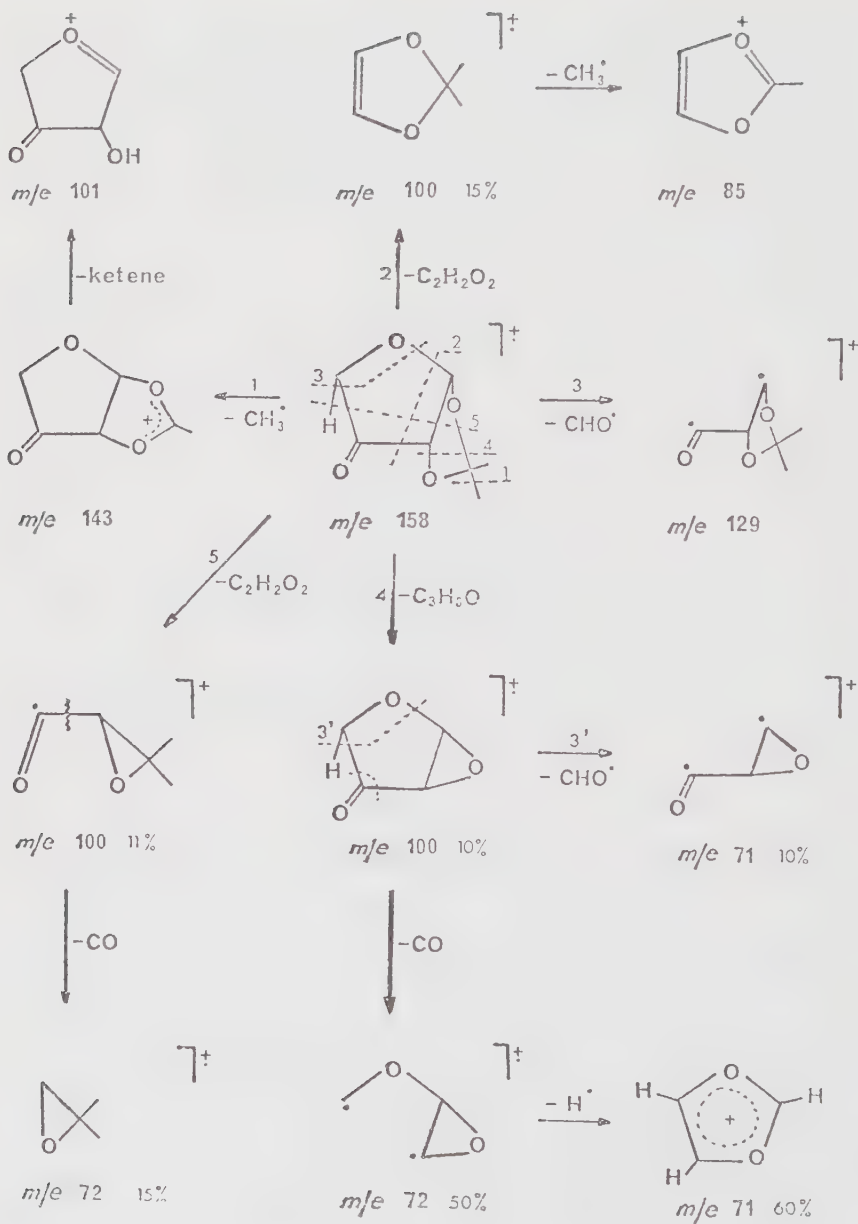
#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique for having partially financed that research (grant 2.648.72). They are also very much indebted to Mr. W. Kloeti, Mrs F. Kloeti and Miss B. May for their skilful technical assistance.

#### REFERENCES

1. Tronchet J. Biologie médicale 1975, 4, 105.
2. Tronchet J.M.J.; Tronchet J. Carbohydr. Res. 1974, 33, 237.
3. Tronchet J.M.J.; Tronchet J. Carbohydr. Res. 1974, 34, 263.
4. Parikh V.M.; Jones J.K.N. Can J. Chem. 1965, 43, 3452.
5. Tronchet J.M.J.; Tronchet J. Helv. 1970, 53, 1173.
6. Buchs A.; Glangetas A.; Tronchet J.M.J. Helv. 1974, 57, 1333.
7. Tronchet J.M.J.; Graf R.; Gurny R. Helv. 1972, 55, 613.
8. McCloskey J.A.; McClelland M.J. J. Amer. Chem. Soc. 1965, 87, 5090.

9. De Jongh D.C.; Biemann K. J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 67.
10. Buchs A.; Glangetas A.; Tronchet J.M.J. Org. Mass Spectrom. 1975, 10, 970.
11. Wolff R.E.; Wolff G.; McCloskey J.A. Tetrahedron 1966, 22, 3093.



Scheme 1.

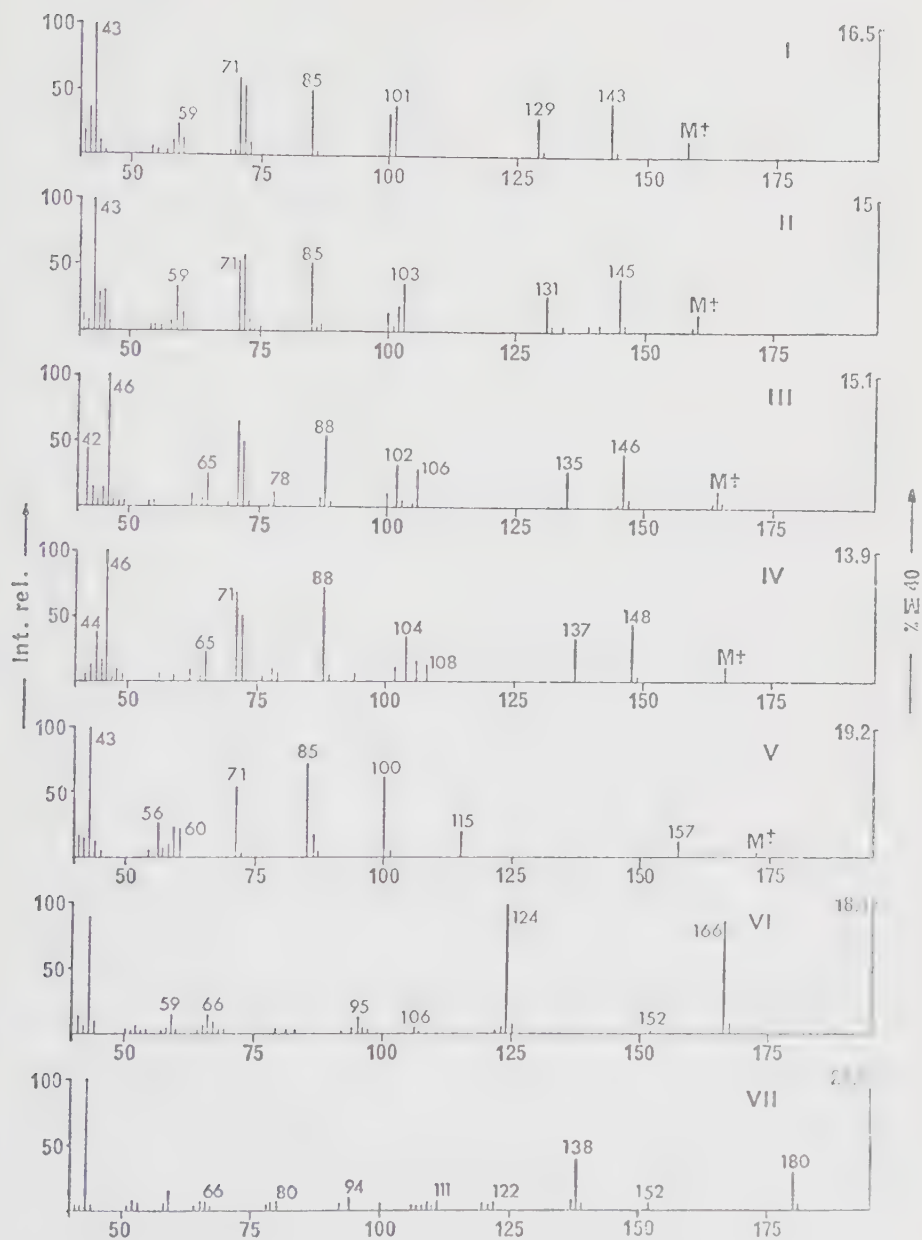


Fig. 2. Mass spectra recorded at 70 eV

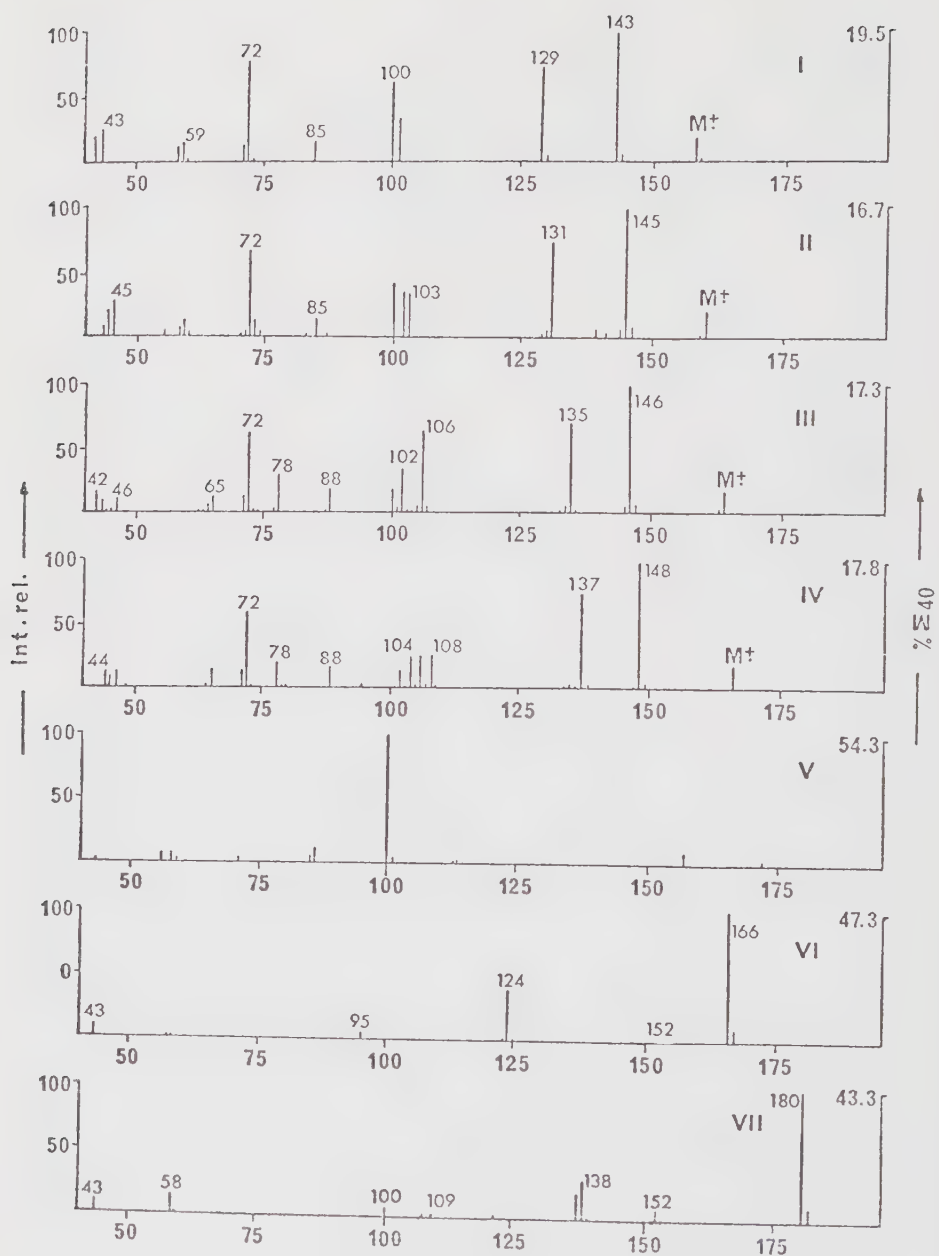


Fig. 3. Mass spectra recorded at 12 eV

MEMOIRE D

Etude par spectrométrie de masse du di-0-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-ribo-  
hexofurannosul-3-ose

Préparé pour être publié dans Organic Mass Spectrometry.

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DU DI-O-ISOPROPYLIDENE-  
1,2:5,6- $\alpha$ -D-RIBO-HEXOFURANNOSUL-3-OSE

ALAIN GLANGETAS ET ARMAND BUCHS \*

Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'Université, 16, Bd d'Ivoy,  
1211 Genève 4, Suisse

JEAN M.J. TRONCHET

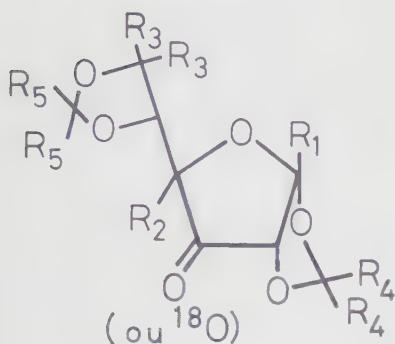
Laboratoire de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, Quai Ernest-  
Ansermet, 1211 Genève 4 - Suisse

Abstract - The electron-impact mass spectrum of 1,2:5,6-di-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranos-3-ulose has been studied. Fragmentation modes based upon deuterium and  $^{18}\text{O}$  labelling are proposed.

Résumé - La fragmentation du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranosul-3-ose a été étudiée à l'aide de molécules marquées avec du deutérium et de l'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Des mécanismes sont proposés pour expliquer la formation des principaux ions.

\* A qui la correspondance doit être adressée.

Les molécules carbonylées que nous avons synthétisées à partir d'analogues marqués du di-0-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-glucofurannose sont représentées ci-dessous.



|     | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>  | R <sub>5</sub>  |
|-----|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| I * | H              | H              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |
| II  | D              |                |                |                 |                 |
| III |                | D              |                |                 |                 |
| IV  |                |                | D              |                 |                 |
| V   |                |                |                | CD <sub>3</sub> |                 |
| VI  |                |                |                | CD <sub>3</sub> | CD <sub>3</sub> |
| VII |                |                |                |                 | CD <sub>3</sub> |

La spectrométrie de masse de ces substances nous a conduit à étudier le rôle qu'exerce la double liaison juxtacyclique sur la fragmentation de ces cêto-sucres, complétant ainsi les résultats que nous avons publiés à propos de la fragmentation des tétro- et pentosuloses<sup>1</sup>, ainsi que des hexofurannoses<sup>2</sup>.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Préparation des substances étudiées.

Le Di-0-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-ribo-hexofurannosul-3-ose (I) a été préparé suivant la méthode d'Onodéra et al.<sup>3</sup> adaptée par Bourgeois<sup>4</sup>. L'isomère xylo de I a été synthétisé selon Tronchet et Bourgeois<sup>5</sup>.

\* L'isomère xylo a également été étudié; son spectre ne présente pas de différence importante avec celui de I.

Les dérivés marqués II, IV, V, VI et VII ont été obtenus comme I à partir des sucres saturés correspondants. Les puretés isotopiques sont de ce fait celles décrites dans notre précédente publication<sup>2</sup>. Le dérivé marqué III a été préparé par Bourgeois<sup>4</sup>; son enrichissement en deutérium est de 91%. Toutes ces substances ont été marquées par échange avec  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  après séchage et purification par C.G.L. Elles ont ensuite été introduites dans le spectromètre de masse sous forme hydratée; les spectres de masse des gem-diols ainsi obtenus ne diffèrent pas de ceux effectués sur les formes anhydres de ces molécules. Les spectres de masse des molécules marquées ont été corrigés à 100% de teneur en D ou  $^{18}\text{O}$  à l'aide d'un programme d'ordinateur.

*Enregistrement des spectres de masse.*

Les spectres ont été enregistrés à 12 et à 70 eV avec un spectromètre Varian-CH-4; la température du système d'introduction était maintenue à 150°C et celle de la source d'ionisation à 210°C.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres de I, de son dérivé I', marqué avec  $^{18}\text{O}$ , et de ses analogues deutériés II à VII, enregistrés à 12 et 70 eV sont présentés dans les figures 1 et 2 respectivement. Le tableau 1 rassemble les transitions métastables observées. Tous les pics métastables indiqués dans ce tableau ont leurs équivalents dans les spectres des substances marquées à l'aide du deutérium et de l'oxygène lourd. Comme dans les spectres des hexofuranoses, la région des hautes masses se caractérise chez les céto-sucres par des signaux correspondants aux fragments  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CHO}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$ .

Tableau 1. Transitions métastables.

|              |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| $m_1$        | 243    | 243    | 243    | 243    | 201    | 185    | 158    | 143    | 100   | 101   |
| $m_2$        | 225    | 201    | 185    | 183    | 183    | 143    | 129    | 125    | 85    | 73    |
| *<br>m Calc. | 203,33 | 166,25 | 140,84 | 137,81 | 166,61 | 110,53 | 105,32 | 109,26 | 72,25 | 52,76 |
| *<br>m mes.  | 203,4  | 166,3  | 140,9  | 137,9  | 166,6  | 110,6  | 105,4  | 109,1  | 72,25 | 52,8  |

Les ions  $[M-15]^+$  donnent des pics à  $m/e$  243 relativement plus faibles que ceux analogues observés dans les spectres du glucofurannose correspondant; de plus la répartition des abondances observées entre les ions *tête* et *queue*<sup>\*</sup> se trouve accentuée ( $t/q = 1/15$  contre  $1/4$  chez le glucofurannose). Ces différences peuvent s'expliquer par l'augmentation de tension due dans le cycle furannique à la création d'une hybridation  $sp^2$  au niveau de l'atome de carbone C-3. Si l'ion  $m/e$  229 résulte de l'expulsion par  $M^+$  de  $CHO'$  contenant C-1 comme cela a déjà été observé<sup>2</sup>, le schéma 1 montre que  $m/e$  227 se forme par une élimination différente de  $CH_2OH'$ ; l'ion moléculaire ne disposant pas de proton hydroxylique, c'est probablement l'atome H de C-5 qui accompagne le fragment  $CH_2O$  arraché à l'extrémité terminale de la chaîne carbonée. Comme chez les hexofurannoses, on pourrait s'attendre à ce que la rupture de la liaison C-4—C-5 s'effectue avec transfert du site chargé alternativement sur l'un ou l'autre des ions ainsi générés, sans réarrangement. Si  $m/e$  101 est formé en accord avec ce processus, l'ion complémentaire  $m/e$  157 n'offre pas les déplacements de

\* La désignation "tête" ou "queue" symbolisée par les préfixes *t* et *q* a été définie dans notre étude sur les hexofurannoses<sup>2</sup>.

masses attendus; par contre  $m/e$  158, faiblement abondant, laisse supposer qu'il y a capture d'un atome H provenant en partie des groupements méthyles de queue comme le montrent les déplacements partiels de masse à  $m/e$  159 et 165 dans les spectres de VII et VI. Les déplacements de masses observés dans les autres spectres concernant les molécules aussi bien marquées au deutérium qu'à l'oxygène lourd confirment la formation de cet ion. Une autre confirmation est apportée indirectement par un pic métastable à  $m^* = 105,4$  qui indique que  $m/e$  158 est précurseur de l'ion  $m/e$  129. Excepté l'absence de déplacement à  $m/e$  130 dans le spectre de III, qui permet de conclure à une élimination de  $\text{CHO}^{\cdot}$  par rupture des liaisons C-3 — C-4 et C-1 — O-4, les autres déplacements de masse de  $m/e$  129 suivent ceux de  $m/e$  158. Ainsi que cela a été démontré<sup>6,2</sup>, la fragmentation par rupture des liaisons C-3 — C-4 et C-1 — O-4 partage l'ion moléculaire en deux moitiés sensiblement égales. Plus faible chez l'hexofurannosulose, cette fragmentation y est aussi un peu différente; tous les déplacements de masse que subissent  $m/e$  127 et  $m/e$  131 sont en accord avec le transfert de l'atome H de C-2 sur le fragment le plus lourd. L'intense pic métastable  $m^* = 52,8$  déplacé à  $m^* = 54,6$  et  $58,3$  dans les spectres de IV et de VI et VII, confirme la transition de  $m/e$  101 à  $m/e$  73. Les mêmes spectres montrent respectivement des déplacements de 2 et 6 unités de masse du pic de base et de son descendant. Ces observations permettent de penser que le cycle dioxolanne de queue expulse C-5  $\equiv$  O pour donner naissance à un ion méthylisopropylidényloxonium. Son voisin  $m/e$  72 subit les mêmes déplacements. Cet ion dont une structure  $[\text{CH}_2\text{—O}=\text{CMe}]_2^+$  a été proposée par De Jongh et Biemann<sup>6</sup> apparaît probablement par déshydrogénation de  $m/e$  73. Le déplacement de  $m/e$  71 à  $m/e$  72 que l'on trouve dans le spectre de II n'est que partiel dans le spectre de III. Un même déplacement

partiel de 2 unités de masse est observé dans les spectres des molécules contenant  $^{18}\text{O}$ . Ce signal qui n'est pas modifié dans les autres spectres correspond donc à deux ions de formule  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$  dont l'un contient un atome H de C-1, et l'autre C-3  $\equiv$  O plus un atome H de C-5.

La transition de  $m/e$  100 à  $m/e$  85 a déjà été discutée<sup>6,7</sup>. Toujours confirmée par un pic métastable, elle représente la déméthylation partielle des cycles dioxolannes. A 70 eV, les spectres de V, VI et VII permettent d'estimer, grâce au signal  $m/e$  100 déplacé en partie à  $m/e$  106, les origines *tête*(1/3) et *queue* (2/3) des ions précurseurs. Les mêmes observations effectuées sur  $m/e$  85 déplacé à  $m/e$  88 donnent un rapport  $t/q$  qui vaut 0,1 pour les fragments descendants. Des spectres de V, VI et VII on peut déduire que l'ion  $m/e$  59, correspondant à l'acétone protonée provient pour 60 % du cycle dioxolanne de *tête* et pour 40% de l'autre cycle. Si cette proportion est équivalente à celle observée dans les spectres correspondants des hexofurannoses, par contre, l'atome H emporté avec  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  provient exclusivement des atomes C-2 ou C-5. A 12 eV la protonation est faible;  $m/e$  58 devient prépondérant. Le pic  $m/e$  43 est dû aux mêmes ions que ceux qui apparaissent dans les spectres des hexofurannoses. A 70 eV l'ion acétylium provenant du cycle dioxolanne de *tête* contribue pour environ 10% à l'intensité du signal, le même ion provenant de l'autre cycle est 6 fois plus intense.

Les principales voies de décomposition des ions  $[\text{M}-15]^+$  *tête* et *queue* sont rassemblées dans les schémas 2 et 3. Des éliminations d'acétone et d'acide acétique s'effectuent à partir des ions A pour donner les fragments  $tD$  et  $qD$  ainsi que  $tE$  et  $qE$  analogues à ceux observés dans les spectres des hexofurannoses. Les pics métastables  $m^* = 140,9$  et  $m^* = 137,9$  confirment

respectivement ces transitions; de plus, on retrouve approximativement les mêmes rapports de contribution  $t/q$  aux pics homologues  $m/e$  185 et 183. Légèrement déplacé à  $m/e$  144 dans le spectre de VII et presque totalement dans celui de V,  $m/e$  143 passe complètement à  $m/e$  144 dans les spectres de II, III, VI et à 145 dans celui de IV. De plus, tous ces déplacements sont reportés de 2 unités de masse lorsque dans le carbonyle de la molécule,  $^{16}O$  est remplacé par  $^{18}O$ . Ce faible pic représente les ions  $tC_1$  et  $qC_1$  équivalents à ceux des hexofurannoses<sup>6</sup>, qui proviennent de la fragmentation de variétés métastables de  $m/e$  185 par élimination de cétène à partir de l'un ou l'autre des cycles dioxolannes déméthylés partiellement. En accord avec des déplacements de 1 et 2 unités de masses apparaissant uniquement dans les spectres de II, III et IV respectivement,  $m/e$  125 représente les ions  $tF$  et  $qF$  formés par la déshydratation des ions  $C_1$ ; des mécanismes pour cette fragmentation sont proposés dans le schéma 2. Comme le montrent le dédoublement du signal  $m/e$  201 du spectre de I en deux signaux  $m/e$  202 et 207 dans les spectres de VII et V, confirmé par les pics métastables  $m^* = 165,9$  et  $172,1$ , l'élimination directe de cétène ne s'effectue pas uniquement à partir de A, comme c'était le cas chez les hexofurannoses<sup>6</sup>. Un pic métastable à  $m^* = 166,6$  montre que les fragments  $[M-CH_3 - AcOH]^+$  sont également obtenus par déshydratation des ions  $tC$  et  $qC$ . Le pic  $m/e$  157 des spectres de I et V est déplacé de 1,2 et 3 unités de masse dans ceux des autres molécules possédant respectivement 1,2 et 6 ou 12 atomes de deutérium. Cet ion dont la masse n'est pas affectée par la présence de l'oxygène lourd dans les spectres correspondants est l'équivalent à  $[qD-CO]^+$ . L'expulsion du groupement carbonyle  $C-3=O$  par un ion homologue de  $[M-CH_3 - \text{acétone}]^+$  d'origine *queue* a déjà été mise en évidence dans notre étude concernant les tétro-et pentosuloses<sup>1</sup>.

Le faible pic à  $m/e$  225 dans le spectre de I correspond à la déshydratation métastable des ions  $[M-CH_3]^+$ . La présence de l'oxygène lourd n'affecte pas la masse de fragments B issus de cette dégradation, ce qui démontre l'origine carbonyle de l'atome d'oxygène éliminé. L'augmentation de seulement 8 unités de masse de  $m/e$  225 dans le spectre de VI témoigne de la participation d'un atome H d'origine méthylque. Les déplacements à  $m/e$  227, 228, 230 et 231 des spectres de V et VII précisent que cet atome d'hydrogène est pris alternativement aux méthyles de chacun des cycles dioxolannes des fragments  $tA$  et  $qA$ . Le schéma 3 propose des mécanismes pour chaque déshydratation possible. Ces fragmentations sont en partie confirmées par des pics métastables à  $m^* = 209,5$  et  $214,3$ ,  $211,3$  et  $212,5$ ,  $212,5$  et  $211,3$  des mêmes spectres, respectivement VII et V; elles représentent les transitions  $tA \rightarrow ttB^*$ ,  $tA \rightarrow tqB$  et  $qA \rightarrow qtB$ . Les déplacements de 1 et 2 unité de masse observés dans les spectres de II, III et IV respectivement, précisent que le deuxième atome H emporté par l'eau provient de C-2 ou C-5. Un réarrangement céto-énolique faisant intervenir H de C-2 représente probablement une étape préalable à cette déshydratation. On peut constater que les éliminations d'eau sont bien moins importantes chez les céto-sucres que chez les hexofuranoses correspondants. Qu'il s'agisse des atomes d'oxygène des époxydes formés par perte de cétène ou de ceux d'origine cétonique, il est probable que la nécessité d'un réarrangement préalable favorisant l'apparition d'un hydroxyle avant la déshydratation diminue l'importance de cette fragmentation.

---

\* Afin de caractériser l'origine de l'atome H arraché aux groupements méthyles, nous avons ajouté un deuxième préfixe  $t$  ou  $q$  à la désignation des ions  $[M-CH_3-H_2O]^+$  ainsi générés.

*Remerciements* — Nous remercions Mme F. Kloeti, Mlle B. May et M. W. Kloeti pour leur collaboration.

## BIBLIOGRAPHIE

1. A. Glangetas, A. Buchs et J.M.J. Tronchet, *Biomed. Mass Spectrom.*, à paraître.
2. A. Buchs, A. Glangetas et J.M.J. Tronchet, *Org. Mass Spectrom.*, 10, 970 (1975).
3. K. Onodera, S. Hirano, N. Kashimura *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4651 (1965).
4. J.M. Bourgeois, Thèse de Doctorat ès-Sciences, No 1562, Université de Genève (1972).
5. J.M.J. Tronchet et J.M. Bourgeois, *Helv. Chim. Acta*, 53, 14463 (1970).
6. D.C. De Jongh et K. Biemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 67 (1964).
7. A. Buchs, A. Glangetas et J.M.J. Tronchet, *Helv. Chim. Acta* 57, 133 (1974).

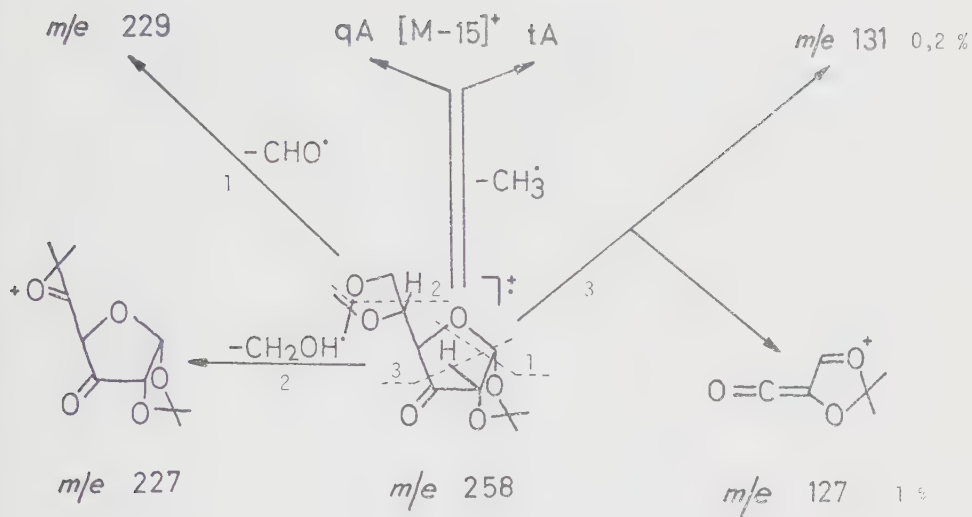


Schéma 1

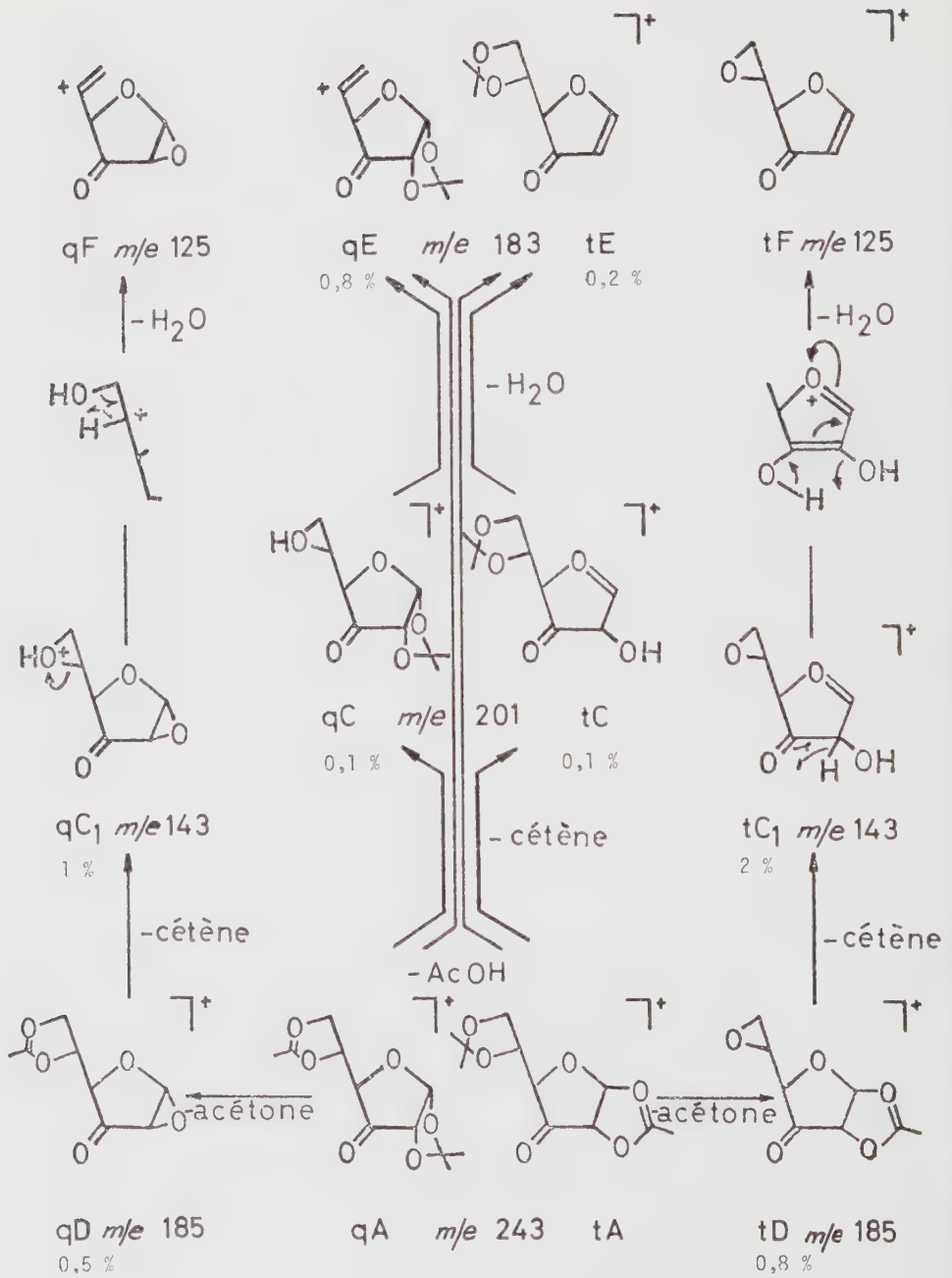


Schéma 2

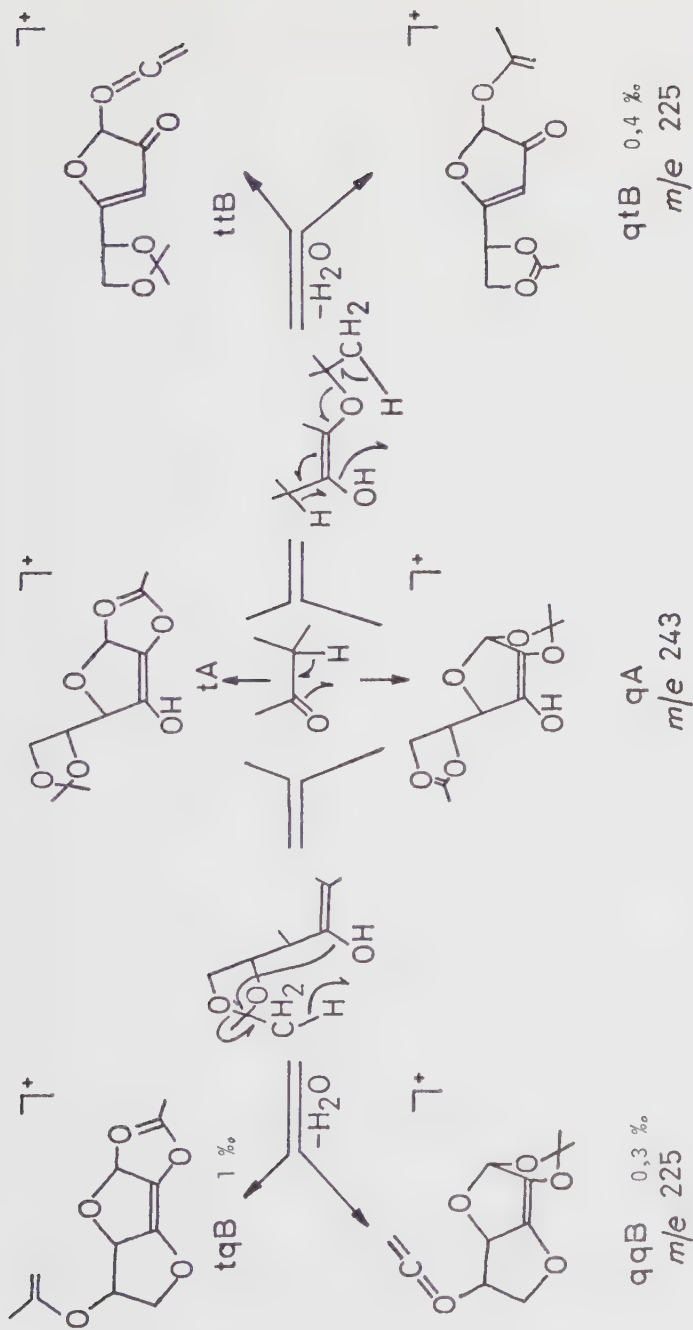


Schéma 3

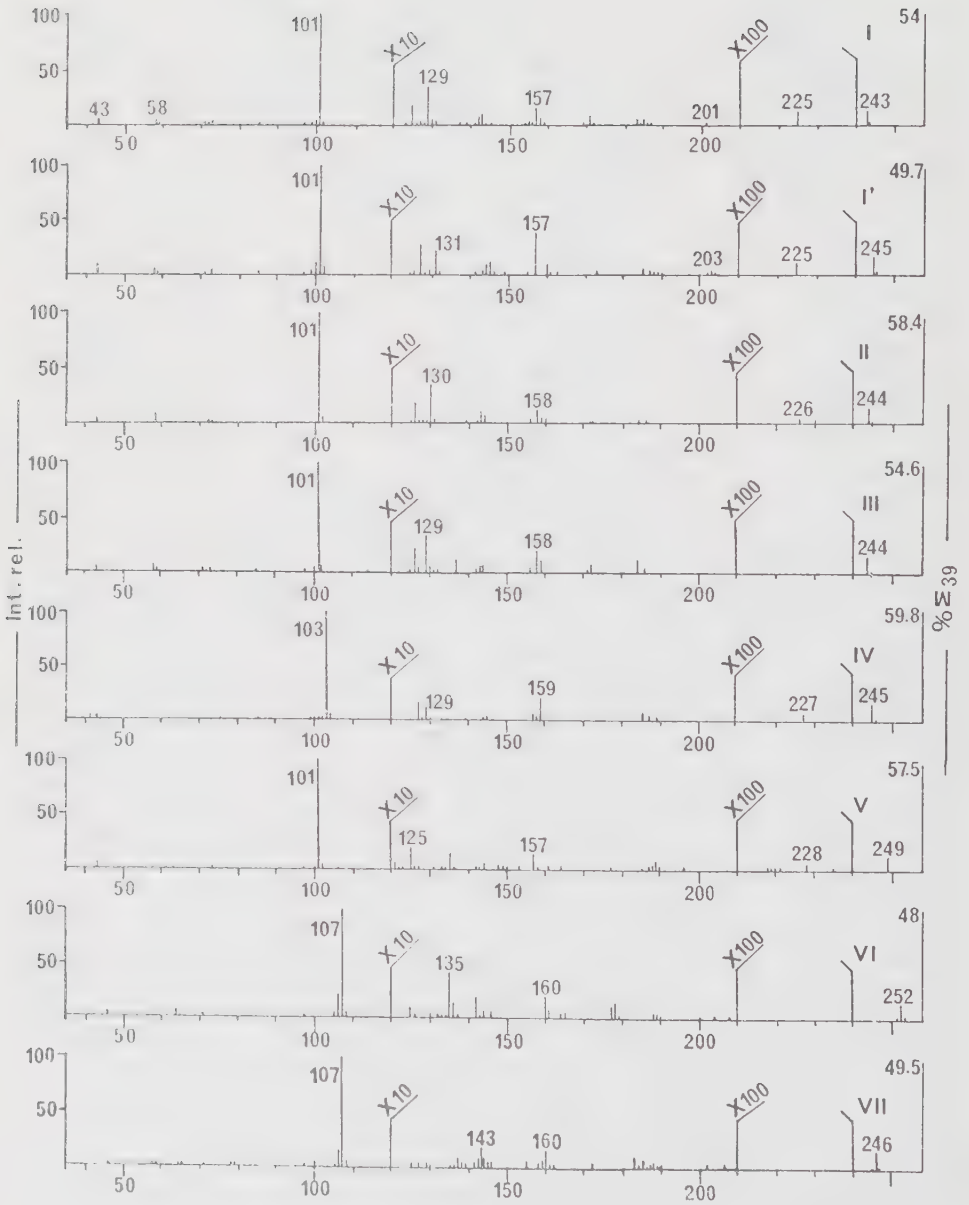


Fig. 1. Spectres de masse enregistrés à 12 eV.

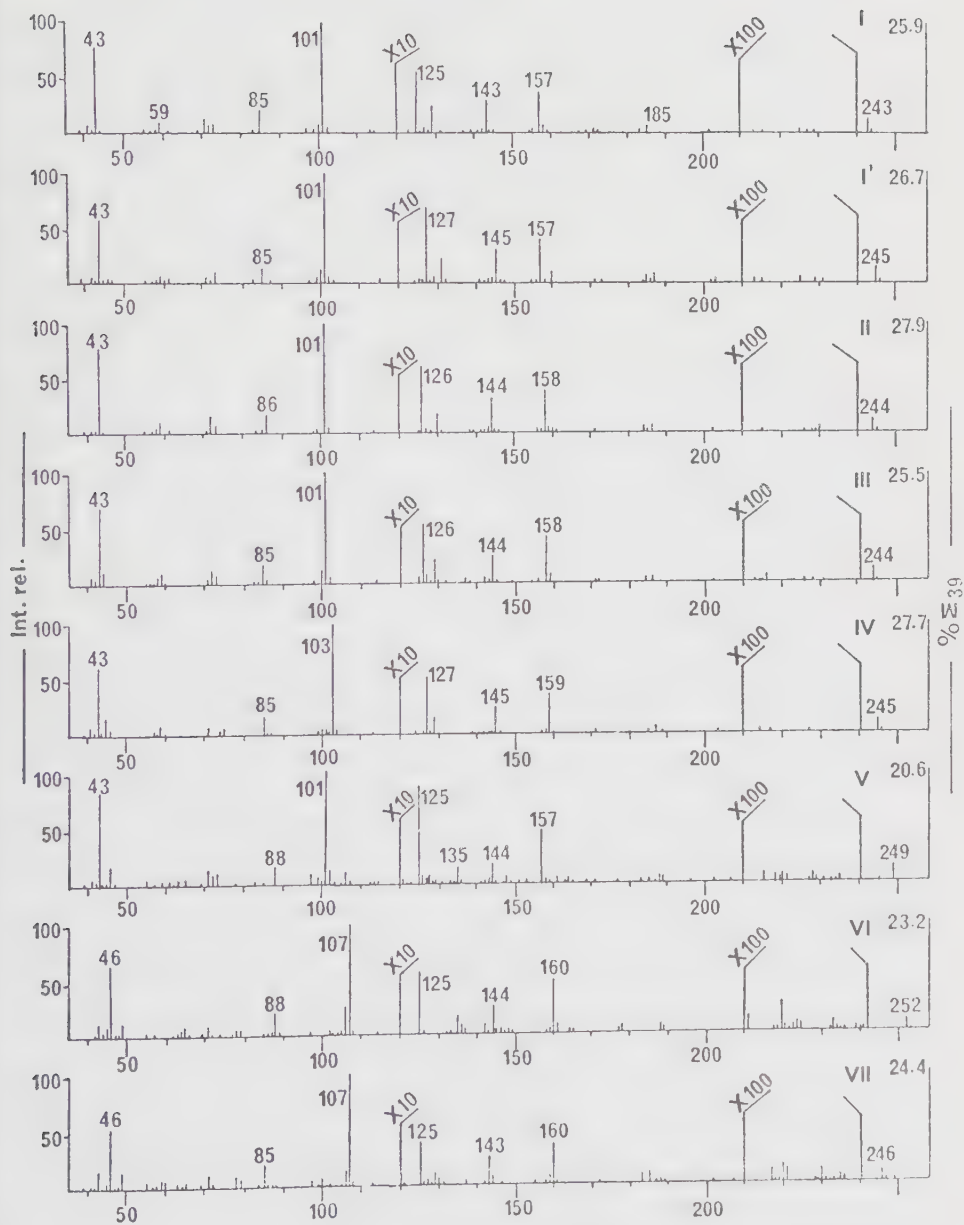


Fig. 2. Spectres de masse enregistrés à 70 eV.

MEMOIRE E

Etude par spectrométrie de masse de C-hydroxyméthyl-3-0-isopropylidène-1,2-tétra- et pentofurannoses.

Préparé pour être publié dans Helvetica Chimica Acta.

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DE C-HYDROXYMETHYL-3-O-  
ISOPROPYLIDENE - 1,2 - TETRO - ET PENTOFURANNOSES

par ARMAND BUCHS <sup>1)</sup>, ALAIN GLANGETAS ET J.M.J. TRONCHET

Laboratoire de Spectrométrie de masse, 16 Bd. d'Ivoy, 1211 Genève 4,  
et Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30 Quai E.  
Ansermet, 1211 Genève 4.

*Summary.* The electron-impact mass spectra of O-isopropylidene derivatives of C(3) gem-hydroxyhydroxymethyl tetra- and pentofuranoses have been studied using deuterium labelled analogues. Fragmentation mechanisms are discussed and compared with those of C(4) hydroxymethyl analogues.

Dans le cadre de l'étude d'isomères de position du ribose pouvant présenter un intérêt biologique, nous avons été amenés à synthétiser des dérivés isopropylidéniques de tétra- et de pentofurannoses hydroxyméthylés en C(3). Il était dès lors intéressant de compléter ce que nous connaissons de la spectrométrie de masse des dérivés isopropylidéniques de tétra-, pento- et hexafurannoses [1,2] par une étude de la fragmentation des composés I et VI représentés dans la figure 1, dans laquelle sont également rassemblés leurs isomères de position V et XI ainsi que les composés deutériés dont les spectres ont permis d'obtenir les résultats qui sont discutés dans le présent mémoire.

1) Auteur auquel la correspondance doit être envoyée.

1. Partie expérimentale. - 1.1. *Préparation des composés étudiés.* Le *C-hydroxyméthyl-3-O-isopropylidène - 1,2-β-L-thréo-furannose* (I) et le *C-hydroxyméthyl-3-O-isopropylidène-1,2 - α - L-érythro-furannose* (II) ont été préparés par des méthodes décrites respectivement par Carey et al. [3] et par Tronchet et Tronchet [4]. Lorsqu'on substitue  $\text{LiAlD}_4$  à  $\text{LiAlH}_4$  lors de la synthèse de II on obtient le composé III (5%  $d_0$ , 95%  $d_1$ ). Pour la préparation de IV, 200 mg de *O-carbonyl-3,3'-C-hydroxyméthyl-3-O-isopropylidène-1,2-β-L-thréofurannose* [5] dissous dans 10 ml de dioxanne ont été traités par 25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N à 60° durant 2h. pour éliminer le groupe isopropylidène. Le produit obtenu a ensuite été traité pendant 2h. par de l'acétone- $d_6$  selon un mode opératoire que nous avons déjà décrit [1]. Après avoir été purifié par CCM, le carbonate cyclique a été transformé en IV (5%  $d_0$ , 3%  $d_5$ , 92%  $d_6$  pour l'ion  $[\text{M} - \text{CD}_3]^+$ ) [3].

*L'O-isopropylidène-1,2-α-D-ribofurannose* (V), isomère de position de II, a été préparé comme décrit par Hogenkamp [6].

*Le désoxy-5-hydroxyméthyl-3-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylofurannose* (VI) et son analogue deutérié VII (7%  $d_0$ , 93%  $d_1$ ) ont été synthétisés selon des modes opératoires décrits par Tronchet et al. [7]. VIII a été préparé à partir de 1g de *désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-C-méthylène-3-α-D-érythro-pentofurannose* [8], par tosylation puis réduction avec  $\text{LiAlD}_4$  [9]. Avant de réduire, nous avons effectué une cis-hydroxylation à l'aide de  $\text{OsO}_4$  [10]. La purification par CCM a donné environ 100 mg de VIII (1,5%  $d_0$ , 98,5%  $d_1$ ).

Pour préparer l'analogue marqué IX, nous avons préalablement hydrolysé puis réacétoné 2 g de *désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-C-méthylène-3-α-D-érythro-pentofurannose* à l'aide d'acétone  $d_6$  selon la même procédure que celle utilisée dans la synthèse de IV. Après purification par CCM, IX (2%

$d_0$ , 10%  $d_5$  et 88%  $d_6$  dans l'ion  $[M - CD_3]^+$  a été obtenu comme IX, mais en remplaçant  $LiAlD_4$  par  $LiAlH_4$ , avec un rendement global de 3% environ.

L'*O*-isopropylidène -1,2-C-méthyl-3- $\alpha$ -D-xylofurannose (X), isomère de position de VI, a été préparé suivant une méthode décrite par *Tronchet et Tronchet* [10].

La substitution d'atomes D aux atomes H hydroxyliques a été réalisée par une introduction simultanée de la substance et de  $D_2O$  dans le spectromètre de masse; les spectres ont ensuite été corrigés à 100% d'échange à l'aide de programmes d'ordinateur.

1.2. *Enregistrement des spectres de masse.* Les spectres ont été enregistrés à 70 eV et aussi à une valeur nominale de 12 eV avec un spectromètre *Varian* CH-4. La température du système d'introduction était maintenue à 150° et celle de la source à 210°.

2. Résultats et discussion. Les spectres de masse de I et VI enregistrés à 70 eV et à 12 eV, ainsi que ceux de leurs isomères de position, sont illustrés dans les figures 2 à 5. Les spectres à 70 eV des analogues deutériés de I et VII sont représentés dans le tableau 1.

2.1. *Fragmentation des pentoses (I à V).* L'élimination facile d'un radical  $CH_3$  à partir de  $M^+$  conduit à l'ion  $[M - 15]^+$  précurseur important dont la fragmentation sera examinée plus loin pour faciliter la discussion.

Le pic  $m/e$  132 qui représente 4% dans le spectre de I et 21% dans celui de II, déplacé à  $m/e$  133 dans celui de III n'est que partiellement déplacé à  $m/e$  138 dans celui de IV. L'augmentation de deux unités de masse de ces signaux qui est observée dans les spectres de molécules soumises à

un échange avec  $D_2O$  (I' à V') permet d'identifier deux ions, dont le plus important (2/3 de l'intensité) contient l'atome C(3) et ses substituants ainsi que les deux groupements méthyle du cycle dioxolanne. L'élimination d'acétone à partir de  $M^+$  conduit au deuxième ion  $m/e$  132. Les déplacements de masse identiques des ions  $[M - \text{acétone}]^+$ ,  $m/e$  102 et  $m/e$  73 dans tous les composés marqués permettent de montrer que  $m/e$  132 élimine successivement  $CH_2O$  puis  $CHO^+$  comme nous le proposons dans le schéma 1. La présence d'un pic métastable à  $m^* = 52,25$  confirme d'ailleurs la transition de  $m/e$  102 à  $m/e$  73. Une variété métastable de  $m/e$  73, subit ensuite une déshydratation du type 1,3 pour donner  $m/e$  55. Les ions intenses  $m/e$  74 et  $m/e$  56 sont aisément identifiables, particulièrement grâce aux spectres des molécules marquées par échange avec  $D_2O$ ; un pic métastable intense à  $m^* = 42,4$ , confirme l'élimination de  $H_2O$  proposée dans le schéma 1. Notons que toutes les transitions métastables (tableau 2) ont leur équivalence dans les spectres des substances deutériées.

Tableau 2. *Pics métastables dans les spectres des pentoses*

|               |        |        |        |       |       |       |       |       |       |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $m_1$         | 175    | 157    | 157    | 115   | 100   | 127   | 102   | 74    | 73    |
| $m_2$         | 157    | 139    | 127    | 97    | 85    | 85    | 73    | 56    | 55    |
| $m^*$ mesuré  | 140,9  | 123    | 102,9  | 81,9  | 72,25 | 56,9  | 52,3  | 42,4  | 41,45 |
| $m^*$ calculé | 140,85 | 123,06 | 102,73 | 81,81 | 72,25 | 56,89 | 52,25 | 42,38 | 41,44 |

Par rupture de la liaison C(3)—C(3') les ions  $m/e$  132 et  $m/e$  102 perdent leur radical hydroxyméthyle pour donner naissance respectivement aux ions  $m/e$  101 et  $m/e$  71. Outre le déplacement à  $m/e$  135 dans les spectres de IV,  $m/e$  129 présente les mêmes déplacements que ceux des deux fragments précédents. Il est probable, qu'après expulsion de  $H-C(4) - O(4)$ , une rupture identique

de C(3) — C(3') intervient pour donner un ion  $m/e$  129 qui conserve intact le cycle dioxolanne. Les divers fragments issus de l'ion  $[M - 15]^+$  sont rassemblés dans le *schéma 2*. Une élimination d'eau de type 1,2 à partir de  $[M - 15]^+$  avait déjà été mise en évidence dans la fragmentation de dérivés tétra- et pentofuranniques; elle conduit au fragment  $m/e$  157. Une variété métastable de cet ion élimine également  $H_2O$  pour donner  $m/e$  139. Cet ion qui ne se déplace que dans les spectres de III et IV respectivement de une et de trois unités de masse, permet de penser qu'il s'agit d'une élimination de type 1,4 avec formation d'une insaturation conjuguée. Par scission de la liaison C(3) — C(3') avec rétention de l'atome H hydroxylique restant,  $m/e$  157 expulse  $CH_2O$ ; le fragment résultant  $m/e$  127 et son précurseur éliminent chacun du cétène selon un mécanisme décrit par McCloskey & McClelland [11] pour donner respectivement  $m/e$  115 et  $m/e$  85.

Toutes ces fragmentations sont confirmées par les déplacements d'une unité de masse des pics  $m/e$  115 et 85, et de trois unités des pics  $m/e$  157 et 127 dans les spectres de IV. Il est à noter enfin que les déplacements d'une seule unité de masse montrés par ces quatre ions dans les spectres des molécules deutériées à l'aide de  $D_2O$  confirment qu'ils surviennent tous après une première déshydratation de  $[M - CH_3]^+$ . Ces mêmes spectres montrent avec ceux de IV que le pic  $m/e$  85 est également dû pour 1/3 de son intensité environ à la contribution d'un ion représenté par le cycle dioxolanne partiellement déméthylé. Cet ion et son précurseur métastable  $m/e$  100, déplacé à  $m/e$  106 lorsque les groupements  $CH_3$  sont remplacés par  $CD_3$ , ont déjà été décrits [12], [11], [1], [2]. La déshydratation de l'ion  $m/e$  115 s'opère probablement par un mécanisme 1,4 identique à celui qui intervient pour la deuxième élimination d'eau par  $[M - 15]^+$ ; la formation de  $m/e$  97 dont la masse n'est déplacée que dans les spectres de III est représenté dans le *schéma 2*.

La région des masses comprise entre  $m/e$  40 et 60 présente des ions caractéristiques des dérivés isopropylidénés. Leurs voies de fragmentation ainsi que les pics métastables qui les accompagnent ont été rapportés [12], [1]. L'importance des déplacements de masse de  $m/e$  59 à  $m/e$  60 montre que l'acétone est protonée pour 65% environ par un atome H issu de l'un ou l'autre des groupements hydroxyles.

Bien que les spectres des substances de I et de II soient qualitativement semblables, de légères différences dans les abondances relatives de certains ions dont notamment  $m/e$  132 (voir tableau 1) permettent néanmoins de caractériser chacun des stéréoisomères. Les différences importantes qui existent entre le spectre de V et celui de son isomère de position I montrent combien le déplacement du groupement hydroxyméthyle de l'atome C(3) à l'atome C(4) influence la fragmentation. L'absence des pics  $m/e$  157, 139 montre que les réactions de déshydratation observées dans I sont supprimées. Une diminution d'intensité intervient également pour les signaux dûs aux ions  $m/e$  100 et  $m/e$  85 provenant du cycle dioxolanne. L'agrandissement du pic à  $m/e$  85, d'origine furannique, est dû vraisemblablement, avec  $m/e$  115 et avec l'apparition de  $m/e$  133, à l'intensification de la fragmentation par élimination de cétène à partir de  $m/e$  127, 157 et 175 respectivement. Outre ces ions, l'élimination du groupement hydroxyméthyle par rupture de la liaison C(4) - C(5) donne naissance à de nouvelles voies de fragmentation dont  $m/e$  159 est un précurseur important. Un pic métastable à  $m^* = 125$  (calculé : 125,03), totalement absent dans le spectre de I, confirme que l'ion  $m/e$  141 provient d'une déshydratation de  $m/e$  159. A partir du même précurseur, des éliminations d'acétone puis de  $H_2O$  conduisent aux fragments  $m/e$  101 et 83 et rappellent un des modes de dégradation des di-O-isopropylidène hexofurannoses [2]. Ces deux transitions sont respectivement confirmées par des pics métastables à  $m^* = 64,25$  (calculé : 64,16)

et  $m^* = 68,2$  (calculé : 68,21).

2.2. *Fragmentation des désoxyhexoses (VI à X)* : La substitution d'un atome H de C(4) par un groupement méthyle n'affecte qualitativement pas de manière prononcée les modes de fragmentation proposés pour les pentoses. Par contre des différences importantes apparaissent dans l'intensité de certains pics. Dans les spectres de VI, VII, VIII et IX on retrouve la plupart des signaux correspondant aux fragments homologues déjà étudiés. Les ions  $m/e$  132<sup>3)</sup>, 101, 74, 56 du *schéma 1* et 175, 157, 139, 127 115, 97, 85<sup>3)</sup> du *schéma 2*, trouvent leurs équivalents à  $m/e$  146, 115, 88, 70 et 189, 171, 153, 141, 129<sup>3)</sup>, 111, 99 respectivement. Excepté  $m/e$  88 du spectre de VI dont l'intensité est proportionnellement beaucoup plus faible que celle de son homologue  $m/e$  74 qui forme le pic de base à 12 eV dans le spectre de I, tous ces signaux sont moins grands dans les spectres des désoxyhexoses. Certains fragments ayant perdu le substituant méthyle apparaissent inchangés à  $m/e$  129<sup>4)</sup>, 102, 73, 71, 55<sup>3)</sup>. Les ions  $m/e$  129 et  $m/e$  71 de cette série sont considérablement amplifiés dans les spectres des désoxyhexoses;  $m/e$  129 du spectre de VI, déplacé à  $m/e$  135 et à 136 dans celui de IX, représente le pic de base à 12 eV. Les ions  $m/e$  100, 85, 59 et 55, issus de la fragmentation du cycle dioxolanne conservent leur masses et des intensités sensiblement égales à celles des pics correspondant des spectres de I. Les transitions métastables, équivalentes de celles relevées dans la série des pentoses sont consignées dans le tableau 3.

---

3) d'origine furannique

4) comportant les éléments du cycle dioxolanne

Tableau 3. *Pics métastables dans les spectres de désoxyhexoses*

|               |        |        |        |       |       |       |       |       |       |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $m_1$         | 189    | 171    | 171    | 129   | 100   | 141   | 88    | 102   | 73    |
| $m_2$         | 171    | 153    | 141    | 111   | 85    | 99    | 70    | 73    | 55    |
| $m^*$ mesuré  | 154,8  | 136,9  | 116,32 | 95,55 | 72,25 | 69,58 | 55,72 | 52,27 | 41,5  |
| $m^*$ calculé | 154,71 | 136,89 | 116,26 | 95,51 | 72,25 | 69,51 | 55,68 | 52,24 | 41,44 |

En plus des fragments formés parallèlement par des mécanismes communs aux deux classes de substances étudiées, deux ions sans équivalents dans la série des tétroses apparaissent à  $m/e$  160 et  $m/e$  130 dans les spectres de VI. Les déplacements de masse que subissent ces ions dans les spectres de VII, VIII et IX ainsi que dans les spectres obtenus après échange à l'aide de  $D_2O$  montrent que  $m/e$  160 est l'analogue de  $m/e$  130 qui se forme chez les désoxy-5-0-isopropylidène- 1,2 pentofurannoses [1] de même que  $m/e$  103 est identique à l'ion observé dans la fragmentation de ces substances. De plus,  $m/e$  160 est le précurseur de  $m/e$  129 représenté dans le schéma 1.

On retrouve entre les spectres de masse de VI et de son isomère de position X les mêmes différences que celles qui existent entre ceux des composés I et V. Excepté la transition de  $m/e$  100 à  $m/e$  85, qui considérablement amplifiée représente la déméthylation partielle du cycle dioxolanne, le spectre de X montre toute une série de signaux qui correspondent à des ions des spectres de V et de VI. Les fragments  $m/e$  173, 155, 147, 115 et 97 sont proportionnellement moins abondants que leurs homologues respectifs  $m/e$  159, 141, 133, 101 et 83 qui font partie du spectre de V. Outre les ions  $m/e$  171, 141, 129<sup>3)</sup>, 111 et 99 équivalents de ceux du spectre de VI, on trouve un fragment  $m/e$  143 homologue de  $m/e$  129<sup>4)</sup>.

*Remerciements* : Ce travail a partiellement bénéficié de l'aide financière du *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* (No 2.848-0.73) auquel nous exprimons notre gratitude. Nous remercions également M. et Mme W. et F. Kloeti ainsi que Mme B. Delavy-May pour leur excellente collaboration.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Buchs, A. Glanetas & J.M.J. Tronchet, *Helv.* 57, 1333 (1974)
- [2] A. Buchs, A. Glanetas & J.M.J. Tronchet, *Org. Mass. Spectrom.* 10, 970 (1975)
- [3] F.A. Carey, D.H. Ball & L. Long Jr., *Carbohydrate Research* 3, 205 (1966).
- [4] J.M.J. Tronchet & J. Tronchet, *C.r. hebdomadaire Séances Acad. Sci. C* 267, 626 (1968).
- [5] F. Perini, F.A. Carey & L. Long Jr., *Carbohydrate Research* 11, 159 (1969)
- [6] H. P.C. Hogenkamp, *Carbohydrate Research* 3, 239 (1966).
- [7] J.M.J. Tronchet, R. Graf & R. Gurny, *Helv.* 55, 613 (1972).
- [8] J.M.J. Tronchet & G. Moret, résultats non publiés.
- [9] A.K. Mitra, P. Karrer, *Helv.* 38, 1 (1955)
- [10] J.M.J. Tronchet, J. Tronchet, résultats non publiés.
- [11] J.A. McCloskey & M.J. McClelland, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5090 (1965)
- [12] D.C. De Jongh et K. Biemann, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 67 (1964)

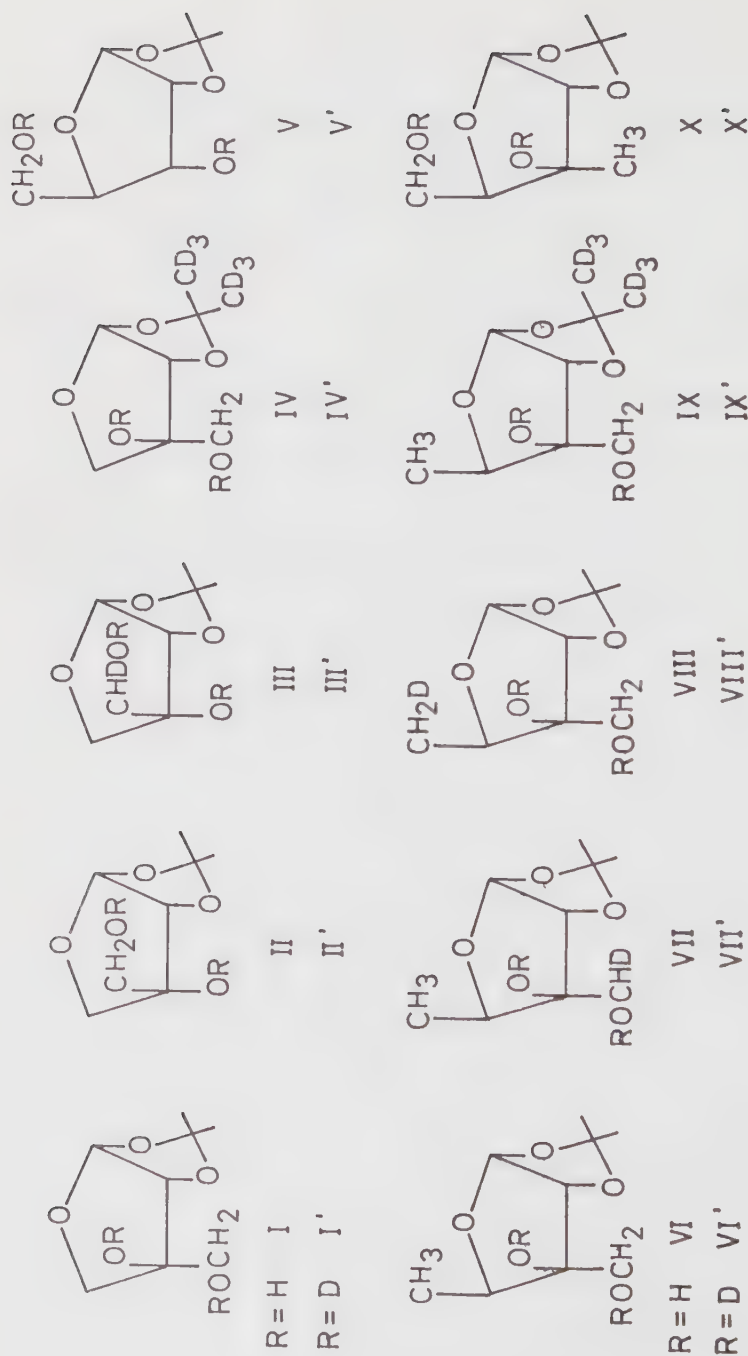


Figure 1.

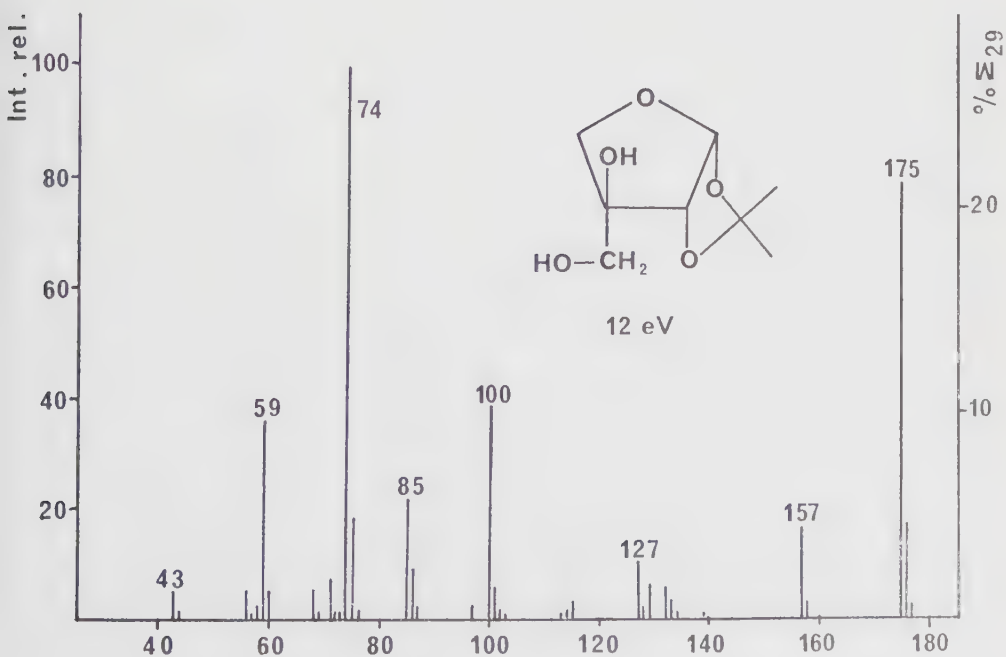
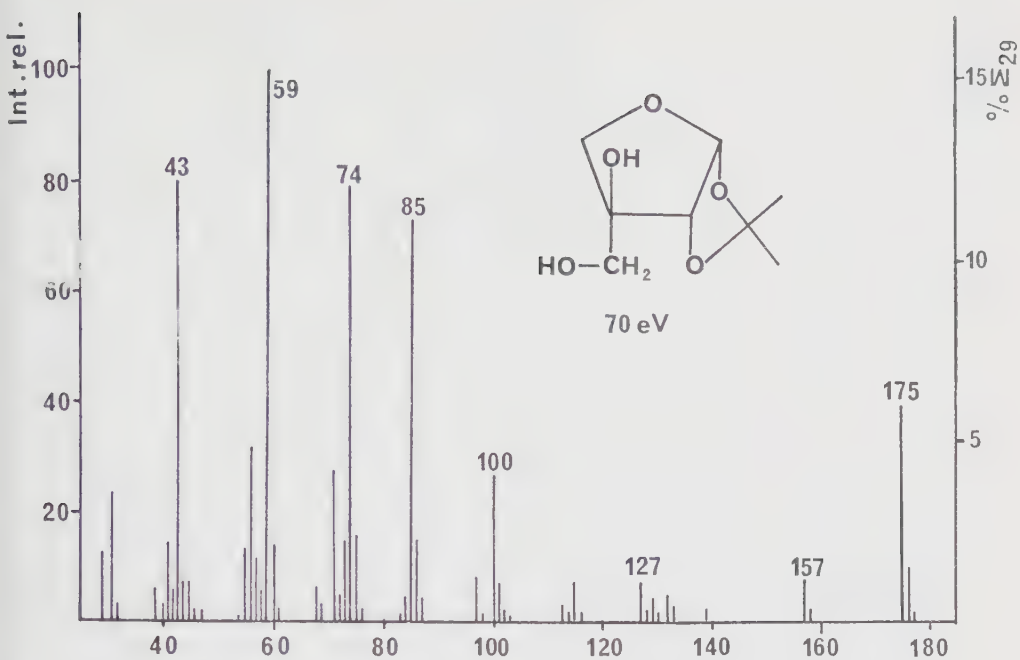


Fig. 2. Spectres de masse de 1.

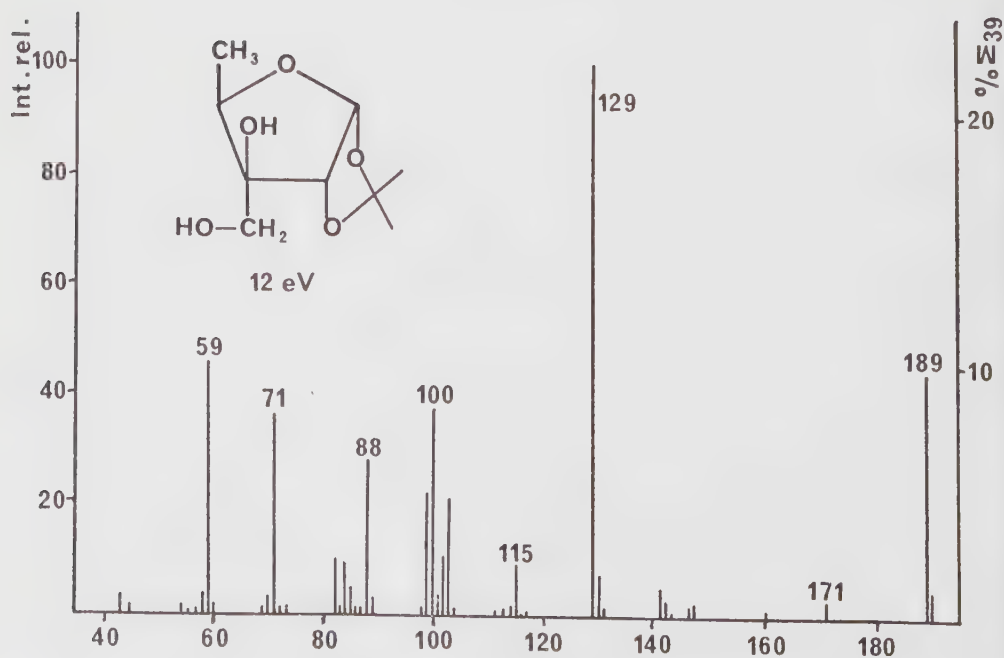
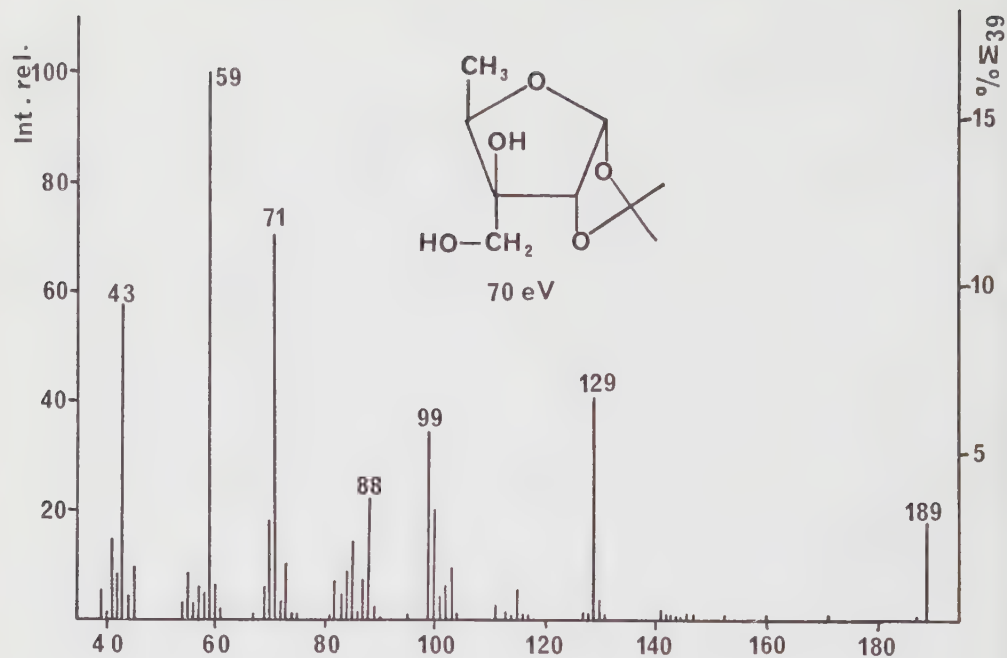


Fig. 3 Spectres de masse de VI

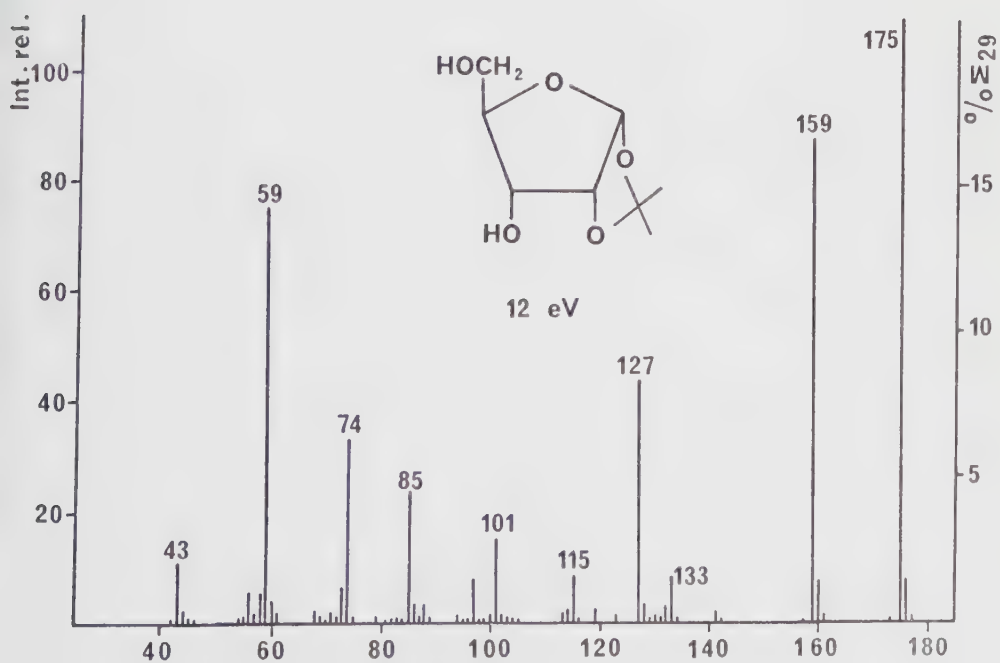
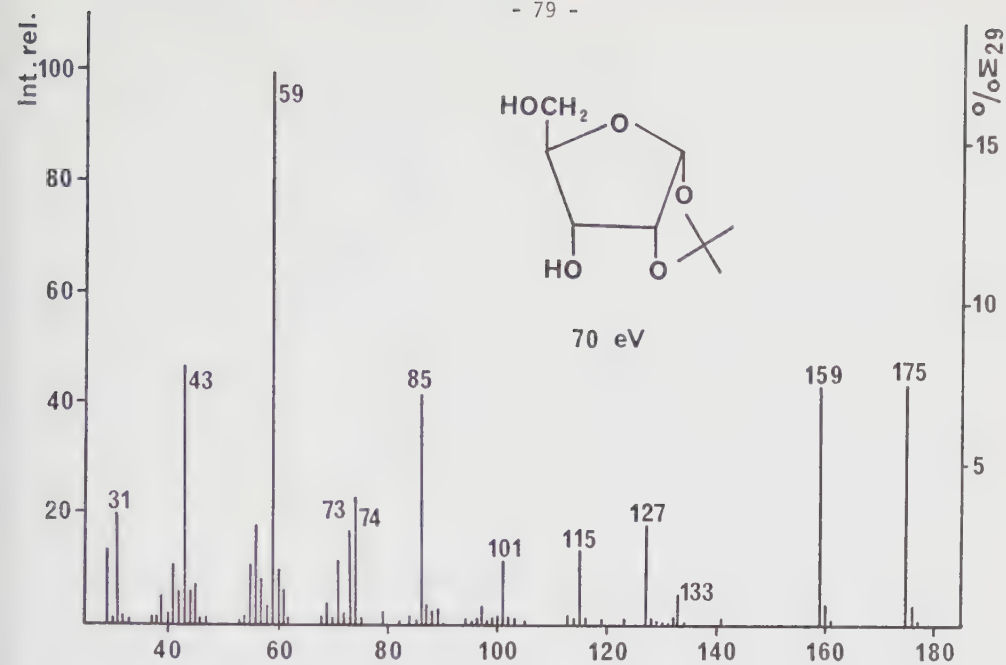


Fig. 4. Spectres de masse de V.

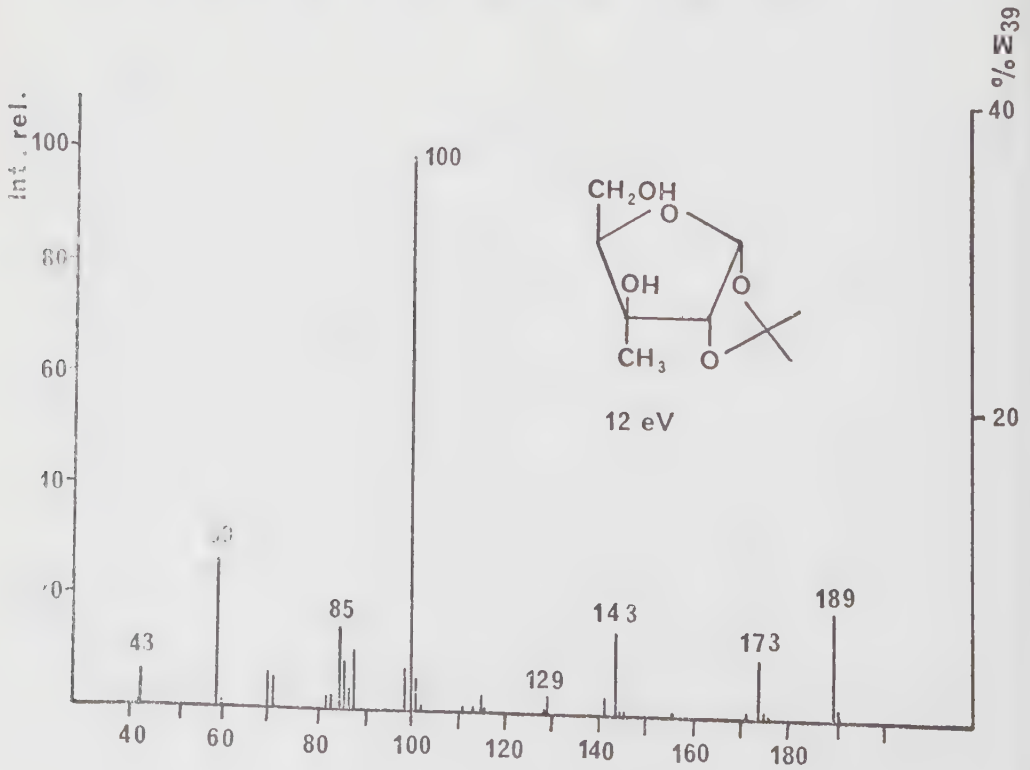
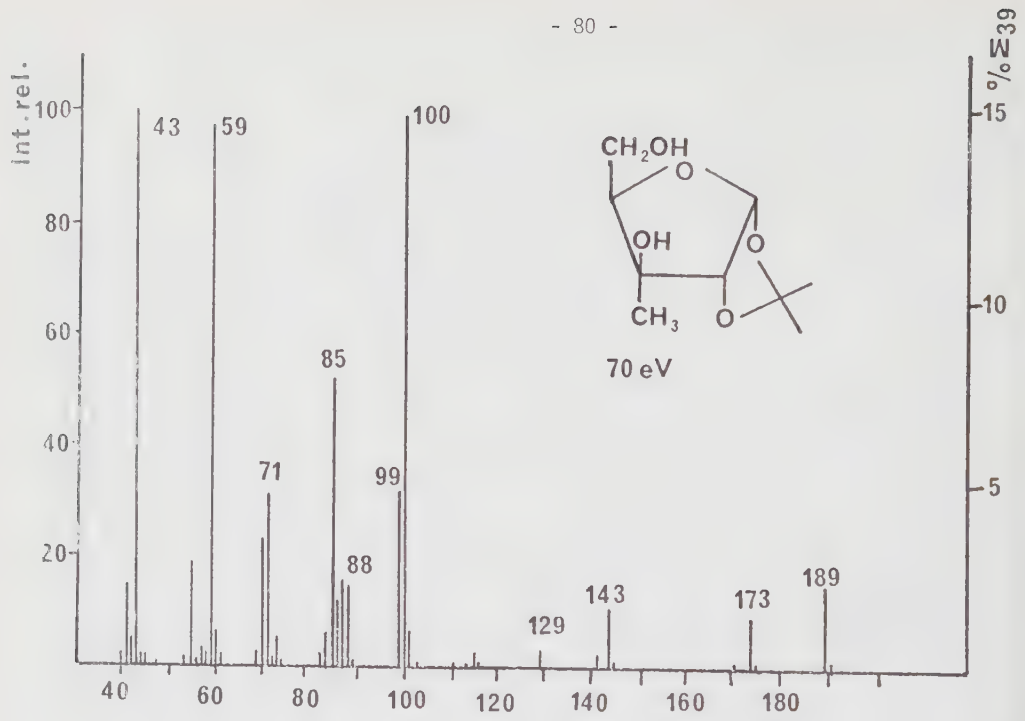


Fig. 5. Spectres de masse de X.

Schéma 2

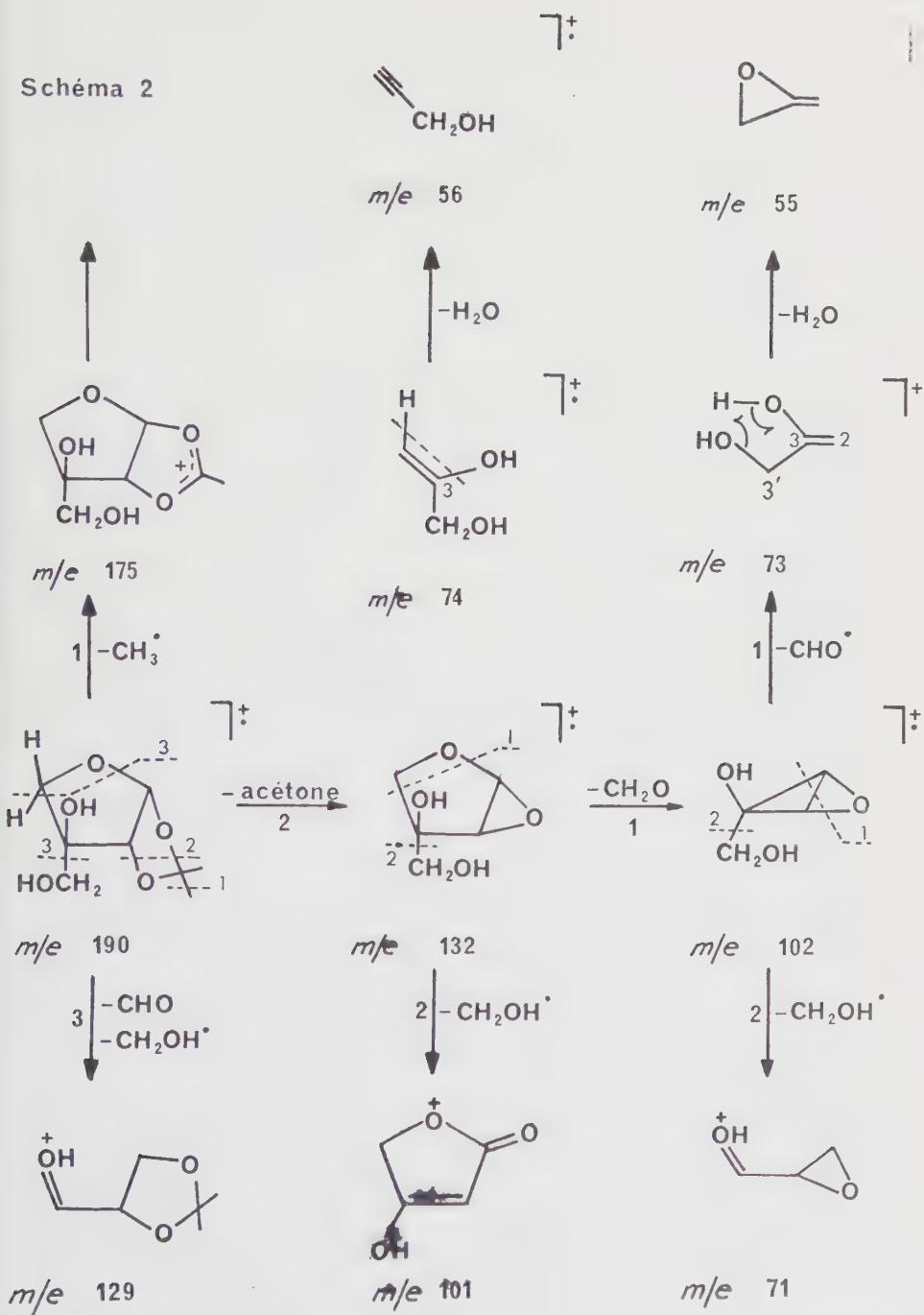


Schéma 1.

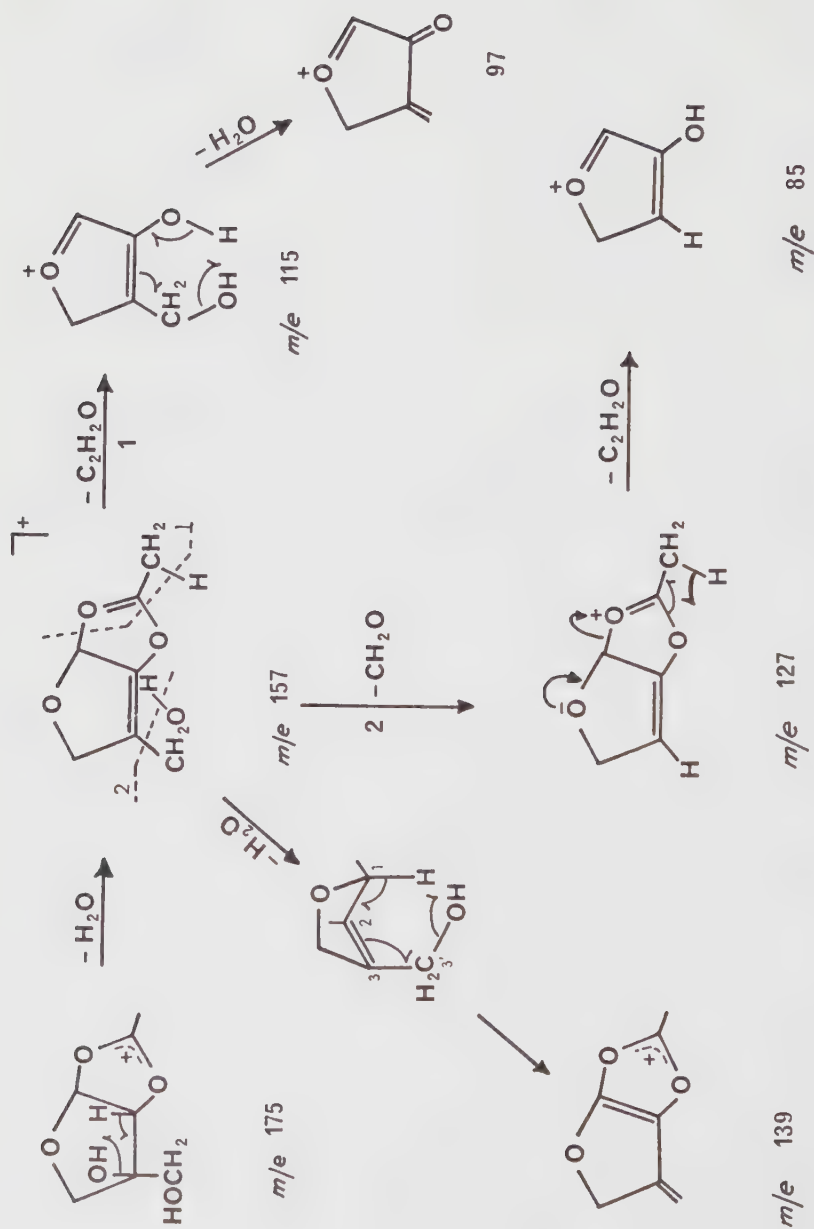


Schéma 2.

| m/e | 70 eV |     |     |     |     |     |      |     | 12 eV |     |     |     |     |     |      |    |
|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|
|     | II    | I'  | III | IV  | VI' | VII | VIII | IX  | II    | I'  | III | IV  | VI' | VII | VIII | IX |
| 39  | 8     | 9   | 6   | 2   | 7   | 5   | 6    | 4   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 40  | 2     | 4   | 3   | 3   | 3   | 2   | 4    | 2   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 41  | 13    | 13  | 13  | 4   | 15  | 11  | 11   | 9   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 42  | 6     | 8   | 21  | 5   | 14  | 7   | 14   | 10  | -     | 1   | 6   | -   | 1   | 2   | 1    | 1  |
| 43  | 80    | 100 | 100 | 8   | 100 | 96  | 100  | 20  | 5     | 9   | 13  | 3   | 13  | 7   | 6    | 2  |
| 44  | 7     | 15  | 27  | 19  | 12  | 9   | 27   | 14  | 3     | 4   | 9   | 5   | 5   | 3   | 3    | 1  |
| 45  | 9     | 4   | 13  | 9   | 8   | 8   | 10   | 15  | 1     | 2   | 8   | 3   | 3   | 4   | 3    | 3  |
| 46  | 3     | 5   | 5   | 63  | 9   | 3   | 5    | 50  | -     | 1   | 2   | 9   | 4   | -   | 1    | 5  |
| 47  | 3     | 3   | 4   | 3   | 3   | -   | 1    | 2   | -     | 1   | -   | -   | 2   | -   | -    | -  |
| 48  | -     | 2   | -   | 3   | -   | -   | -    | 2   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 49  | 2     | 1   | 2   | 3   | -   | -   | -    | 2   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 50  | -     | 1   | -   | -   | -   | -   | -    | -   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 51  | -     | 1   | -   | -   | 1   | -   | -    | -   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 53  | -     | 1   | 2   | -   | 3   | 2   | 2    | 3   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 54  | 1     | 2   | 4   | 1   | 6   | 3   | 3    | 4   | -     | -   | -   | -   | 3   | -   | -    | 3  |
| 55  | 13    | 14  | 8   | 10  | 10  | 11  | 15   | 11  | -     | 2   | 2   | 3   | -   | 2   | 4    | 2  |
| 56  | 38    | 11  | 12  | 32  | 7   | 7   | 5    | 4   | 4     | 4   | 2   | 7   | 4   | 2   | 1    | 1  |
| 57  | 12    | 29  | 28  | 8   | 7   | 9   | 8    | 5   | 1     | 3   | 4   | 5   | 2   | 2   | 2    | 2  |
| 58  | 6     | 12  | 21  | 3   | 20  | 13  | 22   | 5   | 6     | 10  | 15  | 4   | 13  | 22  | 33   | 2  |
| 59  | 100   | 30  | 77  | -   | 37  | 100 | 97   | 9   | 36    | 19  | 40  | 6   | 24  | 43  | 57   | 2  |
| 60  | 12    | 87  | 12  | 3   | 72  | 19  | 16   | 5   | 7     | 44  | 7   | 4   | 36  | 7   | 8    | 3  |
| 61  | 3     | 6   | 4   | 4   | 5   | 3   | 2    | 3   | 1     | 2   | 3   | -   | 2   | 2   | 1    | -  |
| 62  | -     | 2   | 2   | 2   | 2   | -   | -    | 2   | -     | -   | 2   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 63  | -     | 1   | -   | 2   | -   | -   | -    | 2   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | 1  |
| 64  | -     | -   | -   | 8   | -   | -   | -    | 13  | -     | -   | -   | 3   | -   | -   | -    | 10 |
| 65  | -     | -   | -   | 100 | -   | -   | -    | 100 | -     | -   | -   | 25  | -   | -   | -    | 54 |
| 66  | -     | -   | -   | 5   | -   | -   | -    | 3   | -     | -   | -   | 1   | -   | -   | -    | 2  |
| 67  | -     | 1   | -   | -   | -   | -   | 2    | 2   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | 1  |
| 68  | -     | 6   | -   | 6   | -   | -   | 8    | 3   | 3     | 8   | 1   | 6   | -   | -   | 3    | 1  |
| 69  | -     | 4   | 5   | 3   | 8   | 5   | 4    | 8   | 1     | 2   | 6   | 1   | 5   | 3   | 2    | 3  |
| 70  | -     | 1   | 3   | -   | 11  | 6   | 7    | 18  | -     | -   | 3   | -   | 2   | 2   | 3    | 7  |
| 71  | 25    | 10  | 21  | 30  | 23  | 79  | 72   | 81  | 6     | 3   | 12  | 7   | 6   | 26  | 99   | 61 |
| 72  | 4     | 25  | 7   | 3   | 52  | 12  | 8    | 4   | 2     | 10  | 9   | 1   | 25  | 4   | 4    | 3  |
| 73  | 17    | 6   | 12  | 8   | 5   | 5   | 10   | 9   | 3     | 1   | 8   | 1   | 3   | 2   | 4    | 4  |
| 74  | 73    | 14  | 10  | 87  | 6   | 7   | 2    | 3   | 100   | 10  | 11  | 100 | 1   | 2   | 2    | 1  |
| 75  | 14    | 41  | 45  | 6   | 8   | 2   | -    | -   | 20    | 61  | 100 | 5   | 2   | 1   | -    | -  |
| 76  | 2     | 59  | 12  | 1   | -   | -   | -    | -   | 1     | 100 | 23  | 1   | 1   | -   | -    | -  |
| 77  | -     | 4   | 4   | -   | -   | -   | -    | -   | 4     | 4   | -   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 78  | -     | -   | -   | -   | 2   | -   | -    | -   | -     | 1   | 2   | -   | -   | -   | -    | -  |
| 79  | -     | -   | -   | 2   | -   | -   | -    | 2   | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -    | 1  |
| 81  | -     | -   | -   | -   | 51  | 51  | 53   | 53  | -     | -   | -   | -   | -   | -   | 1    | 52 |
| 82  | -     | 1   | -   | -   | 8   | 2   | 9    | -   | -     | -   | 2   | 1   | 10  | 2   | 3    | 7  |
| 83  | 1     | 2   | -   | 1   | 5   | 8   | 10   | 6   | -     | 1   | 2   | -   | 2   | 9   | 11   | 3  |
| 84  | 5     | 3   | 4   | 4   | 4   | 5   | 12   | 10  | 5     | 2   | 4   | 3   | 3   | 3   | 13   | 6  |
| 85  | 67    | 41  | 44  | 8   | 17  | 17  | 15   | 5   | 19    | 15  | 14  | 3   | 12  | 11  | 8    | 3  |
| 86  | 12    | 57  | 8   | 57  | 5   | 6   | 3    | 2   | 10    | 22  | 5   | 22  | 3   | 6   | 3    | 2  |
| 87  | 4     | 7   | 6   | 4   | 4   | 5   | 2    | 8   | 2     | 5   | 4   | 2   | 2   | 4   | 2    | 4  |
| 88  | 1     | 3   | 2   | 17  | 6   | 5   | 7    | 38  | -     | 4   | 3   | 4   | 3   | 3   | 3    | 36 |
| 89  | 2     | 1   | -   | 1   | 10  | 18  | 22   | 2   | 1     | 1   | 2   | -   | 13  | 21  | 29   | 2  |
| 90  | -     | -   | -   | -   | 15  | 3   | 2    | -   | -     | -   | 1   | -   | 25  | 4   | 3    | -  |
| 91  | -     | -   | -   | 1   | -   | -   | 1    | 2   | -     | -   | -   | 1   | 2   | 1   | -    | 1  |
| 95  | -     | 2   | -   | -   | -   | -   | 1    | 1   | -     | 1   | -   | -   | -   | -   | 1    | 2  |
| 96  | -     | -   | -   | -   | -   | -   | 6    | 2   | -     | -   | 2   | -   | -   | -   | 6    | 2  |
| 97  | 7     | 8   | -   | 5   | 3   | 2   | 5    | 1   | 2     | 3   | 3   | 2   | 3   | -   | 2    | 1  |
| 98  | 1     | 3   | 6   | 2   | 2   | 2   | 2    | 2   | -     | 2   | 6   | 1   | 2   | 4   | 3    | 2  |
| 99  | -     | 1   | 2   | -   | 9   | 30  | 3    | 5   | -     | 1   | 5   | 1   | 7   | 15  | 4    | 4  |
| 100 | 22    | 22  | 19  | -   | 38  | 19  | 47   | 34  | 46    | 50  | 48  | 1   | 56  | 39  | 56   | 39 |
| 101 | 12    | 4   | 10  | 3   | 5   | 6   | 9    | 6   | 10    | 6   | 11  | 2   | 8   | 9   | 9    | 7  |
| 102 | 2     | 4   | 3   | 2   | 3   | 3   | 7    | 8   | 3     | 5   | 6   | 2   | 4   | 2   | 4    | 13 |
| 103 | 1     | 2   | 3   | -   | 5   | 10  | 2    | 1   | -     | 1   | 3   | -   | 11  | 26  | 2    | 1  |
| 104 | -     | 2   | -   | -   | 10  | 3   | 8    | -   | -     | 3   | 2   | -   | 28  | 7   | 19   | 1  |
| 105 | -     | -   | -   | 1   | 2   | 1   | -    | -   | -     | -   | 1   | 3   | 2   | -   | 1    | 4  |
| 106 | -     | -   | -   | 21  | 3   | -   | -    | 18  | -     | -   | -   | 50  | -   | -   | 1    | 35 |

Tableau 1.

| m/e | 70 eV |    |     |    |     |     |      |    | 12 eV |    |     |    |     |     |      |     |  |
|-----|-------|----|-----|----|-----|-----|------|----|-------|----|-----|----|-----|-----|------|-----|--|
|     | II    | I' | III | IV | VI' | VII | VIII | IX | II    | I' | III | IV | VI' | VII | VIII | IX  |  |
| 107 | -     | -  | -   | 2  | -   | -   | -    | 2  | -     | -  | -   | 6  | -   | -   | -    | 3   |  |
| 108 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 1  | -     | -  | -   | 1  | -   | -   | 1    | 3   |  |
| 109 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 7  | -     | 1  | -   | -  | -   | -   | 1    | 18  |  |
| 110 | -     | -  | -   | -  | -   | 2   | -    | -  | -     | -  | -   | -  | 2   | -   | 1    | 1   |  |
| 111 | -     | -  | -   | -  | 3   | -   | -    | 3  | -     | -  | -   | -  | 3   | -   | 2    | 3   |  |
| 112 | -     | -  | 1   | -  | -   | 3   | 3    | -  | -     | -  | 3   | -  | 2   | -   | 2    | 1   |  |
| 113 | 2     | 3  | 4   | -  | 2   | -   | 4    | -  | 1     | 1  | 2   | -  | 3   | -   | 4    | 1   |  |
| 114 | 1     | 1  | 1   | -  | -   | 2   | 2    | -  | 4     | 3  | 2   | 1  | 4   | 5   | 3    | 1   |  |
| 115 | 6     | 3  | 1   | 1  | 3   | 6   | 3    | 6  | 3     | 2  | 2   | 1  | 10  | 12  | 4    | 12  |  |
| 116 | 1     | 5  | 6   | 4  | 4   | 2   | 5    | 1  | -     | 3  | 5   | 2  | 13  | 3   | 9    | 1   |  |
| 117 | -     | 1  | 1   | -  | -   | -   | -    | -  | -     | 1  | -   | -  | 4   | -   | 2    | 1   |  |
| 118 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 1  | -     | 1  | -   | -  | 2   | -   | 1    | 1   |  |
| 119 | -     | -  | -   | 3  | -   | -   | -    | 2  | -     | -  | -   | 1  | 2   | -   | -    | 3   |  |
| 120 | -     | -  | -   | 1  | -   | -   | -    | -  | -     | -  | -   | 3  | -   | -   | -    | 2   |  |
| 123 | -     | -  | -   | -  | 2   | -   | -    | -  | -     | -  | -   | -  | 4   | -   | 2    | -   |  |
| 124 | -     | -  | -   | -  | 3   | -   | -    | -  | -     | -  | -   | -  | 6   | -   | 1    | -   |  |
| 126 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | 1    | -  | -     | -  | -   | -  | -   | -   | 3    | -   |  |
| 127 | 7     | 3  | 6   | -  | -   | 2   | 1    | 1  | 15    | 3  | 8   | 1  | -   | 5   | 2    | 1   |  |
| 128 | 1     | 8  | 1   | -  | -   | -   | -    | -  | 3     | 10 | 6   | -  | -   | -   | 1    | 1   |  |
| 129 | 3     | 2  | 4   | -  | 10  | 34  | 41   | 9  | 6     | 3  | 8   | 1  | 29  | 100 | 100  | 2   |  |
| 130 | -     | 3  | 1   | 7  | 30  | 7   | 5    | 2  | 2     | 7  | 4   | 13 | 100 | 21  | 10   | 3   |  |
| 131 | -     | -  | 1   | 1  | 2   | 1   | 1    | -  | -     | 1  | 3   | 1  | 8   | 2   | 2    | -   |  |
| 132 | 21    | -  | -   | 2  | -   | -   | -    | -  | 46    | -  | 2   | 2  | 3   | -   | -    | 1   |  |
| 133 | 5     | 1  | 10  | -  | -   | -   | -    | -  | 11    | 2  | 25  | 1  | -   | -   | -    | 1   |  |
| 134 | 1     | 2  | 4   | -  | -   | -   | -    | 4  | 2     | 4  | 10  | 1  | -   | -   | -    | 10  |  |
| 135 | -     | -  | -   | 4  | -   | -   | -    | 44 | -     | 1  | 3   | 6  | -   | -   | -    | 100 |  |
| 136 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 3  | -     | -  | -   | 1  | -   | -   | -    | 8   |  |
| 138 | -     | -  | -   | 3  | -   | -   | -    | -  | -     | -  | -   | 6  | -   | -   | -    | -   |  |
| 139 | 2     | 2  | -   | -  | -   | -   | 2    | -  | -     | 1  | -   | 1  | -   | -   | 2    | -   |  |
| 140 | -     | -  | 2   | -  | -   | -   | -    | -  | -     | 1  | 2   | -  | -   | -   | 1    | -   |  |
| 141 | -     | 1  | -   | -  | -   | 2   | -    | -  | -     | -  | -   | -  | -   | 3   | 1    | -   |  |
| 142 | -     | -  | 2   | 2  | 2   | -   | 3    | -  | -     | 1  | 3   | 3  | 4   | -   | 3    | 1   |  |
| 143 | -     | -  | 1   | -  | -   | 1   | 2    | -  | -     | -  | 3   | -  | 2   | 2   | 2    | 1   |  |
| 144 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 2  | -     | -  | 2   | -  | 1   | 1   | 2    | 8   |  |
| 145 | 1     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | -  | 2     | -  | 1   | -  | -   | -   | 2    | 1   |  |
| 146 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 2  | -     | -  | 2   | -  | -   | -   | -    | 3   |  |
| 147 | -     | -  | -   | -  | -   | 1   | 1    | -  | -     | -  | -   | -  | 1   | 1   | 2    | 3   |  |
| 148 | -     | -  | -   | -  | -   | 2   | -    | 1  | -     | -  | -   | -  | 2   | -   | 1    | 2   |  |
| 149 | -     | -  | -   | -  | -   | 1   | -    | -  | -     | -  | -   | -  | -   | -   | 1    | 1   |  |
| 153 | -     | -  | -   | -  | 2   | -   | -    | -  | -     | -  | -   | -  | 1   | -   | -    | -   |  |
| 154 | -     | -  | -   | -  | -   | 1   | 1    | -  | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | -   |  |
| 155 | -     | -  | 2   | -  | -   | -   | -    | -  | -     | -  | 1   | -  | 1   | -   | -    | -   |  |
| 157 | 6     | 3  | -   | -  | -   | -   | -    | -  | 20    | 5  | 2   | 1  | 1   | -   | -    | -   |  |
| 158 | 1     | 8  | 6   | -  | 1   | -   | -    | -  | 4     | 16 | 14  | -  | -   | -   | -    | -   |  |
| 159 | -     | -  | 2   | -  | -   | -   | 1    | -  | 1     | 2  | 5   | 1  | -   | 1   | 1    | -   |  |
| 160 | -     | -  | -   | 6  | -   | -   | 1    | -  | -     | -  | 2   | 17 | 1   | 1   | 2    | -   |  |
| 161 | -     | -  | -   | 1  | 1   | 1   | -    | -  | -     | -  | -   | -  | 2   | 1   | 2    | -   |  |
| 162 | -     | -  | -   | -  | 1   | -   | -    | -  | -     | -  | -   | 1  | 1   | -   | -    | -   |  |
| 172 | -     | -  | -   | -  | 2   | 1   | 1    | -  | -     | -  | -   | -  | 2   | 2   | 4    | -   |  |
| 173 | -     | -  | 2   | -  | -   | -   | -    | -  | -     | -  | 3   | 1  | -   | -   | 1    | -   |  |
| 174 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 1  | -     | -  | 2   | -  | -   | -   | -    | 5   |  |
| 175 | 36    | 1  | 2   | -  | -   | -   | -    | -  | 80    | 3  | 4   | -  | -   | -   | -    | 1   |  |
| 176 | 8     | 4  | 18  | -  | -   | -   | -    | -  | 21    | 9  | 81  | -  | -   | -   | -    | -   |  |
| 177 | 1     | 20 | 3   | 1  | -   | -   | -    | -  | 4     | 49 | 20  | 3  | -   | -   | -    | -   |  |
| 178 | -     | 2  | -   | 42 | -   | -   | -    | -  | -     | 5  | 4   | 99 | -   | -   | -    | -   |  |
| 179 | -     | -  | -   | 4  | -   | -   | -    | -  | -     | 1  | -   | 9  | -   | -   | -    | -   |  |
| 180 | -     | -  | -   | 1  | -   | -   | -    | -  | -     | -  | -   | 3  | -   | -   | -    | -   |  |
| 187 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | 2    | -  | -     | -  | -   | -  | -   | 2   | 5    | -   |  |
| 189 | -     | -  | -   | -  | 1   | 1   | -    | -  | -     | -  | -   | -  | 2   | 3   | 1    | -   |  |
| 190 | -     | -  | -   | -  | 5   | 10  | 16   | -  | -     | -  | -   | -  | 20  | 38  | 39   | 2   |  |
| 191 | -     | -  | -   | -  | 10  | 3   | 3    | -  | -     | -  | -   | -  | 41  | 14  | 6    | 3   |  |
| 192 | -     | -  | -   | -  | 2   | -   | -    | 18 | -     | -  | -   | -  | 3   | 3   | 1    | 44  |  |
| 193 | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 2  | -     | -  | -   | -  | -   | -   | -    | 5   |  |

Tableau 1. (suite)

## F. Dérivés insaturés substitués.

Afin de tirer parti des progrès faits dans la connaissance des modes de décomposition élaborés à partir de molécules simples, nous avons choisi de compléter nos résultats avec quelques exemples tirés d'une série de dérivés hexofuranniques insaturés portant divers substituants sur l'atome C-3'. Les spectres de quelques unes de ces molécules, enregistrés à 70 eV, sont représentés dans la figure 1.

Lorsque l'on examine le spectre du composé portant un groupement méthylène fixé sur l'atome C-3, on retrouve, outre les pics à  $m/e$  101, 85, 73, 59 et 43 caractéristiques des dérivés diacétonés, des pics à  $m/e$  241, 227, 211, 183, 141 et 123 qui ont leurs homologues déplacés de deux unités de masse dans le spectre du dérivé ribofurannosul-3-ose (mémoire D). Ces signaux correspondent respectivement aux ions A,  $(M-29)^+$ , A<sub>1</sub>, D, E,  $gC_1$  et F décrits dans les mémoires B et D. En plus de ces signaux les pics à  $m/e$  155 et 97 correspondent aux ions  $(M-\text{dioxolanne})^+$  et  $(M-101-\text{acétone})^+$  mis en évidence dans l'étude des dérivés diacétonés de glucofurannose (mémoire B). Le pic  $m/e$  69 correspond à l'ion  $m/e$  71 contenant le groupement carbonyle fixé sur l'atome C-3 que l'on observe dans les spectres des céto sucres tétra et pentofurannosiques (mémoire C). Certains pics comme  $m/e$  198 et 139 sont particuliers aux dérivés méthyléniques;  $m/e$  198 correspond à  $(M-\text{acétone})^+$ . La présence d'un pic métastable à  $m^*=155,8$  (calculé : 155,57), confirme cette fragmentation. D'autres pics métastables ayant leurs homologues dans les spectres des hexofurannoses et des sucres carbonylés correspondant, confirment les transitions  $A \rightarrow D$ ,  $A \rightarrow E$ ,  $D \rightarrow gC_1$ ,  $D \rightarrow F$  et  $(M-101)^+ \rightarrow (M-101-58)^+$  (mémoires B et D).

La présence de divers groupements substituant un des atomes H du méthylène modifie évidemment la fragmentation. Si les grandes voies de dégradation sont respectées, on observe dans les spectres de ces dérivés deux pics supplémentaires qui correspondent d'une part à la simple élimination du substituant à partir de  $M^+$  et d'autre part à la même élimination mais accompagnée de celle d'un atome H à partir des fragments D (mémoires B et D). Le premier de ces pics,  $m/e$  255, n'apparaît toutefois pas dans les spectres dont le méthylène

est substitué par le groupe -CN ou l'atome F. La forte énergie de liaison de  $=C-CN$  et de  $=C-F$  empêche vraisemblablement la rupture de ces liaisons. Ce n'est pas le cas pour l'ion  $m/e$  181 qui représente ( $D-H$ -substituant) et qui est toujours présent. La transition  $D \rightarrow (D-HR)$  où  $R = CN, SCH_3, SO_2CH_3, F, Cl, Br$  et  $I$  se fait à partir d'ions  $D$  métastables.

L'analyse des spectres dont le méthylène est totalement substitué par le fluor, le chlore ou le brome, révèle en plus des voies de fragmentation déjà discutées, une élimination de  $HX$  à partir de  $(M-X)$  avec  $X = F, Cl, Br$ .

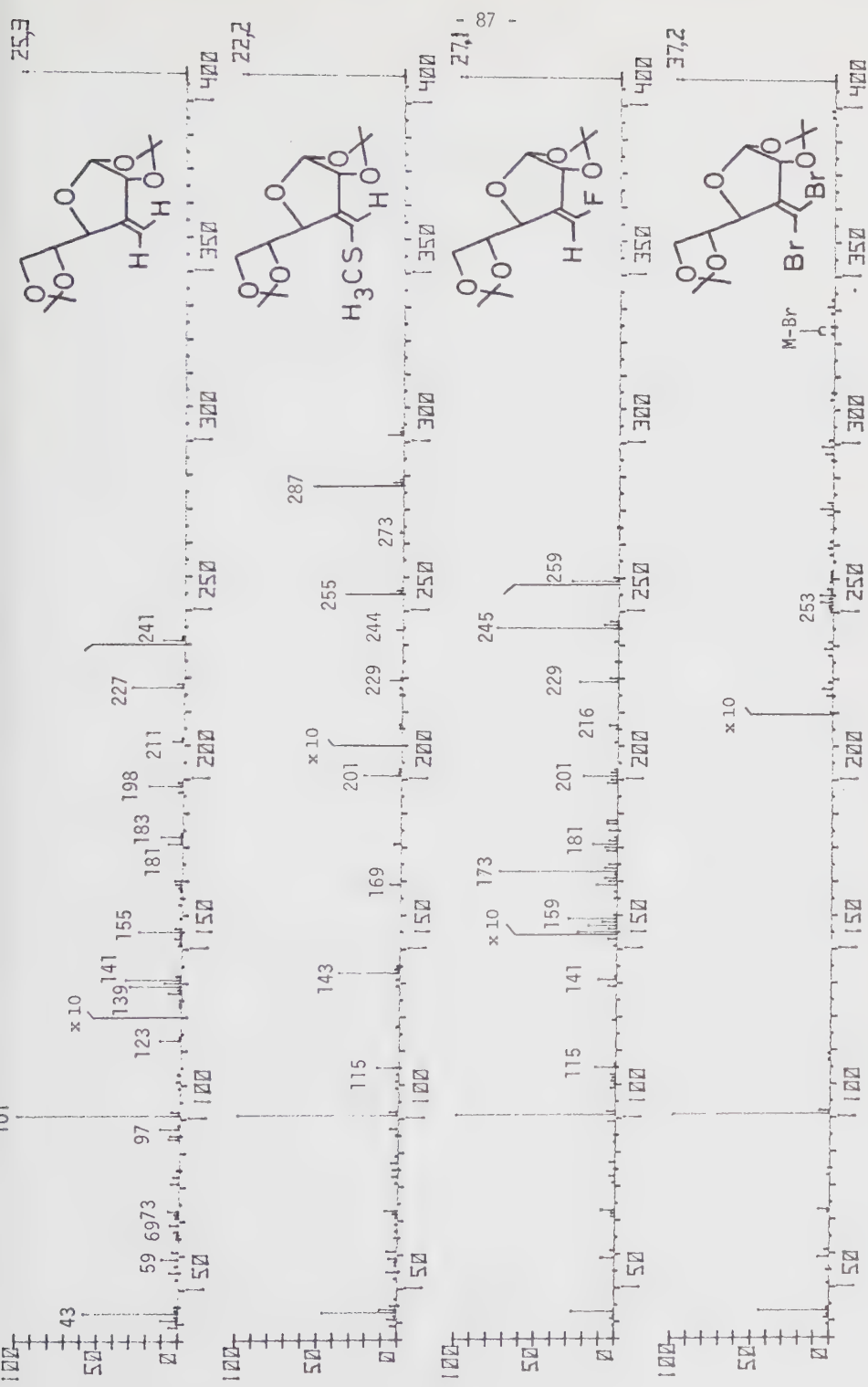


Figure 1.

## C O N C L U S I O N

Par cette étude détaillée de la fragmentation des dérivés acétonés de divers sucres furanniques, nous sommes à même de comparer leurs modes de décomposition et de tirer quelques conclusions qui permettent d'appliquer les connaissances acquises à l'analyse de séries plus larges de dérivés de ces sucres.

Lorsque l'on passe en revue les cinq séries de sucres présentés dans nos mémoires, soient les dérivés tétra- pento- et hexofuranniques, leurs analogues insaturés au niveau de l'atome C-3 et finalement quelques exemples de sucres ramifiés, nous pouvons distinguer les éliminations communes ou particulières à chaque représentant d'une part, et les modes de fragmentations typiques, relatifs à la taille et à la structure des molécules d'autre part.

### Les fragments neutres expulsés.

On retrouve sans exception dans tous les spectres des pics relatifs aux éliminations de radicaux  $\text{CH}_3^\cdot$ , non seulement à partir de  $\text{M}^+$  mais également à partir du cycle diméthylloxéthane. Ce cycle est toujours le siège de fragmentations produisant des expulsions de cétène, d'acétone et d'acide acétique. Excepté pour les dérivés méthyléniques substitués, des réactions de déshydratation surviennent pour chaque type de molécules, même quand aucun groupe OH n'est libre. Si les éliminations de  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{CHO}^\cdot$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$ , caractérisent principalement les fragmentations des dérivés hexofuranniques non substitués, les pertes de CO et de  $\text{CHO}^\cdot$  se produisent plus particulièrement chez les dérivés monoisopropylidéniques lorsqu'ils portent un groupement carbonyle en C-3.

### Les ruptures caractéristiques.

La rupture des liaisons C-1—O-4 et C-2—C-3 qui détache le cycle dioxolanne de tête <sup>a)</sup> est caractéristique de tous les dérivés acétonés que nous avons étudiés. Ceci est également presque toujours le cas pour la scission des liaisons C-1—O-4 et C-3—C-4 qui chez les dérivés hexofuranniques partage

a) Voir Mémoire B

la molécule en deux moitiés de masse sensiblement égales; cette rupture avec rétention de la charge sur le fragment tête se produit chez tous les composés que nous avons étudiés, sauf chez les dérivés tétrafuranniques. La rupture de la liaison C-4—C-5, caractéristique des dérivés hexofuranniques, est également importante chez les dérivés portant un groupement hydroxyméthyle sur l'atome C-5. Les dérivés hexofuranniques montrent aussi des fragments qui proviennent du cycle dioxolanne de queue ainsi que de la rupture des liaisons C-4—O-4, C-1—C-2 et de la liaison anomérique. Les scissions qui affectent les liaisons C-2—C-3 et C-4—O-4 sont avec la rupture de C-3—C-3' caractéristiques des dérivés ramifiés. L'existence de substituants remplaçant les atomes H de l'atome C-3' chez les dérivés méthyléniques permet d'observer des ruptures de liaisons C-3'—substituant.

La connaissance détaillée du comportement de ces substances en spectrométrie de masse, qui a été acquise grâce aux nombreux dérivés marqués étudiés au cours de ce travail, complète notre compréhension de la fragmentation et rendra des services dans l'étude des molécules biologiques plus compliquées comportant ce type de sucres.

## A N N E X E

Nous présentons dans les pages qui suivent les "listings" des programmes que nous avons utilisés.

Certains programmes nécessitent l'usage de cassettes pour le stockage des informations. Deux types de fichiers doivent être ouverts sur les bandes magnétiques.

-Fichier de 545 mots de capacité de mémoire pour les spectres.

-Fichier de 750 mots de capacité de mémoire pour les métastables.

Lors de l'exécution d'un programme, des instructions sont données à l'utilisateur, à l'aide de l'écran et de l'avertisseur sonore. L'écran ayant une longueur limitée on a dû coder certaines de ces instructions.

|         |                                         |
|---------|-----------------------------------------|
| ↑       | signifie : taper des données            |
| # ou N  | signifie : numéro                       |
| K7 et F | signifie : cassette et fichier          |
| M et A  | signifie : masse ( $m/e$ ) et abondance |

## LISTE

2 options sont offertes dans ce programme.

-Soit la simple édition de la liste des spectres en donnant le N° de la cassette (option 0); l'écran demande alors la tranche de spectres souhaitée par la spécification des N° du premier et du dernier fichier.

-Soit la possibilité d'effectuer des corrections (option 1); en donnant le N° de fichier du spectre dont le titre est à modifier.

```
10 COM A*[72],Z1,SI[2,250]
20 REM -LISTE OU CORRIGE TITRE- K7 2 F 0
30 DIM P*[72]
40 DISP "SI LISTE 10 SI CORRIGE 11";
50 INPUT P
60 IF P=1 THEN 180
70 DISP "1# K7";
80 INPUT V
90 DISP "1# 1ER F, 1# F FIN";
100 INPUT A,Z
110 PRINT " F Z1 TITRE CASSSETTE NO"
120 FOR J=A TO Z
130 LOAD DATA J
140 FORMAT F4.0,P,P,F6.2,P,P,P
150 WHITE (15,140)J,32,32,Z1,32,32,A*
160 NEXT J
170 IF P=0 THEN 410
180 DISP "1# F A CORRIGER";
190 INPUT C
200 LOAD DATA C
210 DISP " POUR CORRIGER LE TITRE 10 "
220 FOR I=1 TO 42
230 SCROLL 150
240 NEXT I
250 DISP " CORRIGER LE TITRE 10 POUR CORRIGER LE C.I. 1C.I.";
260 FOR I=1 TO 45
270 SCROLL 150
280 NEXT I
290 INPUT D
300 IF D#0 THEN 390
310 DISP "1# 1ER C FAUX"
320 WAIT 2000
330 DISP A*;
340 INPUT U
350 DISP "CORRIGEZ";
360 INPUT P*
370 A*[U,U+LEN(P*)-1]=P*
380 GOTO 400
390 INPUT Z1
400 STORE DATA C
410 END
```

# TRANSFERE DATA

Ce programme transfère un maximum de 12 spectres à la fois. L'écran demande la liste des fichiers à transférer; si leur nombre est inférieur à 12, il convient de taper " .1 " après le dernier N° fourni. Lorsque le chargement de la mémoire est terminé, l'écran demande les N° des nouveaux fichiers de stockage.

```
10 COM A*[72],Z0,VI[2,250]
20 RFM -TRANSFER DATA- K7 2 F1
30 DIM P*[72],Z1,OI[2,250],C*[72],Z2,PI[2,250],F*[72],Z3,OI[2,250]
35 DIM F*[72],Z4
40 DIM RI[2,250],F*[72],Z5,SI[2,250],G*[72],Z6,TI[2,250],H*[72],Z7
45 DIM UI[2,250]
50 DIM I*[72],Z8,VI[2,250],J*[72],Z9,WI[2,250],K*[72],X0,XI[2,250]
55 DIM L*[72],X1
60 DIM YI[2,250],FS[12]
70 FOR G1=1 TO 12
80 DISP "1#F / FIN=.1";
90 INPUT F[G1]
100 IF F[G1]=0.1 THEN 120
110 NEXT G1
120 FOR M=1 TO G1-1
130 LOAD DATA F[M]
140 IF M>1 THEN 190
150 L*=A*
160 X1=Z0
170 MAT Y=N
180 GOTO 680
190 IF M>2 THEN 240
200 K*=A*
210 X0=Z0
220 MAT X=N
230 GOTO 680
240 IF M>3 THEN 290
250 J*=A*
260 Z9=Z0
270 MAT W=N
280 GOTO 680
290 IF M>4 THEN 340
300 I*=A*
310 Z8=Z0
320 MAT V=N
330 GOTO 680
340 IF M>5 THEN 390
350 H*=A*
360 Z7=Z0
370 MAT U=N
380 GOTO 680
390 IF M>6 THEN 440
400 G*=A*
410 Z6=Z0
420 MAT T=N
```

```
430 GOTO 680
440 IF M>7 THEN 490
450 F5=A5
460 Z5=Z0
470 MAT S=N
480 GOTO 680
490 IF M>8 THEN 540
500 F6=A6
510 Z4=Z0
520 MAT R=N
530 GOTO 680
540 IF M>9 THEN 590
550 D6=A6
560 Z3=Z0
570 MAT O=N
580 GOTO 680
590 IF M>10 THEN 640
600 C6=A6
610 Z2=Z0
620 MAT P=N
630 GOTO 680
640 IF M>11 THEN 680
650 D6=A6
660 Z1=Z0
670 MAT O=N
680 NEXT M
685 FFFP
690 DISP "CHANGER DE K7 PUIS 1#F";
700 FOR J1=1 TO M-1
710 INPUT F(J1)
720 NEXT J1
730 STORE DATA F(J1-1)
740 FOR M=J1-2 TO 1 STEP -1
750 IF M<11 THEN 800
760 A6=D6
770 Z0=Z1
780 MAT V=O
790 GOTO 1290
800 IF M<10 THEN 850
810 A6=C6
820 Z0=Z2
830 MAT N=P
840 GOTO 1290
850 IF M<9 THEN 900
860 A6=D6
870 Z0=Z3
880 MAT N=O
890 GOTO 1290
900 IF M<8 THEN 950
910 A6=E6
920 Z0=Z4
930 MAT V=B
940 GOTO 1290
950 IF M<7 THEN 1000
960 A6=F6
970 Z0=Z5
```

```
980 MAT V=S
990 GOTO 1290
1000 IF M<6 THEN 1050
1010 A*=G*
1020 Z0=Z6
1030 MAT V=T
1040 GOTO 1290
1050 IF M<5 THEN 1100
1060 A*=H*
1070 Z0=Z7
1080 MAT V=U
1090 GOTO 1290
1100 IF M<4 THEN 1150
1110 A*=I*
1120 Z0=Z8
1130 MAT V=V
1140 GOTO 1290
1150 IF M<3 THEN 1200
1160 A*=J*
1170 Z0=Z9
1180 MAT V=W
1190 GOTO 1290
1200 IF M<2 THEN 1250
1210 A*=K*
1220 Z0=X0
1230 MAT V=X
1240 GOTO 1290
1250 IF M<1 THEN 1300
1260 A*=L*
1270 Z0=X1
1280 MAT V=Y
1290 STOP DATA F[M]
1300 NEXT M
1310 END
```

### NORMPLOT III

Les intensités des pics peuvent être données dans n'importe quelle unité (valeurs  $> 0.9$ ).

Deux possibilités permettent soit d'introduire les données (option 0) soit de corriger un spectre déjà normalisé (option 1).

Dans le premier cas, l'écran demande successivement les N° de cassette et de fichier (vierge), le titre du spectre (72 caractères au maximum) ainsi que la masse de départ et rappelle qu'il faut taper ".9" à la fin du stockage des données.

Au cours de l'acquisition, un compteur affiche successivement les masses. Lorsqu'une intensité correspondante est tapée un "bip" est émis et la masse suivante apparaît.

Pour modifier l'index du compteur afin de sauter des masses sans pics ou de reculer pour corriger des valeurs, on dispose des caractères 0, .5, .1 et -1, -5, -10 qui sont reconnus comme incréments de  $\pm 1$ ,  $\pm 5$  ou  $\pm 10$  unités de masse. L'avertisseur sonore indique à l'aide de deux bips le passage aux dizaines de masse et à l'aide de trois bips les incréments différents de 1. Dans l'option 1, après avoir obtenu les N° de cassette et de fichier, le programme demande de fournir chaque pic dont l'intensité doit être corrigée.

```
10 COM A$(72),Z1,SI(2,250)
20 REM -NORMPLOT III- K7 2 F2
30 DIM TSC(250)
40 DISP "SM INPUT 10 FRRFUR 11";
50 INPUT Z7
60 DISP "1#K7,#F";
70 INPUT X,Y
80 REFP
90 DISP "INTRODUISSEZ LA CASSETTE DONNEES"
100 WAIT 4000
110 IF Z7#0 THEN 2200
120 DISP "1 SM # TITRE EV M...(1,72)";
130 INPUT A$(1,72)
140 MAT T=ZFR
150 MAT S=ZFR
160 DISP "SI FRRFUR 1-1 OU -5 OU -10"
170 WAIT 5000
180 DISP "11FRE M /FIN1.9";
190 INPUT M0
200 DISP "SI A=0 POUR SM OU 10M 1.5 OU 1.1"
```

```
210 WAIT 5000
220 F=E-1
230 F=E+1
240 GOTO 290
250 PEEP
260 WAIT 120
270 PEEP
280 WAIT 120
290 PEEP
300 DISP F:
310 IF F-INT(E/10)*10#1 THEN 330
320 PEEP
330 INPUT A
340 IF A=-1 THEN 490
350 IF A=-5 THEN 510
360 IF A=-10 THEN 530
370 IF A >= 0 THEN 460
380 E=F-1
390 PEEP
400 WAIT 250
410 PEEP
420 WAIT 180
430 PEEP
440 DISP "I EST NEGATIF CORRIGE"E:
450 GOTO 330
460 IF A=0.5 THEN 550
470 IF A=0.1 THEN 570
480 GOTO 590
490 E=E-1
500 GOTO 250
510 E=E-5
520 GOTO 250
530 E=E-10
540 GOTO 250
550 E=E+5
560 GOTO 250
570 E=E+10
580 GOTO 250
590 IF A=0.9 THEN 650
600 IF F>250 THEN 630
610 T[1,E]=A
620 GOTO 230
630 T[2,E-250]=A
640 GOTO 230
650 Z=0
660 Z1=0
670 FOR J1=1 TO 2
680 FOR J=1 TO 250
690 Z1=Z1+T[J1,J]
700 IF T[J1,J]<Z THEN 720
710 Z=T[J1,J]
720 NEXT J
730 NEXT J1
740 Z1=Z*100/Z1
750 FOR J1=1 TO 2
```

```

760 FOR J=1 TO 250
770 SC[J1,J]=(TC[J1,J]*1014)/Z
780 NEXT J
790 NEXT J1
800 I=0
810 FOR J1=1 TO 2
820 FOR J=1 TO 250
830 IF SC[J1,J]=0 THEN 870
840 I=I+1
850 TC[1,I]=J+(250*(J1-1))
860 TC[2,I]=SC[J1,J]
870 NEXT J
880 NEXT J1
890 IF Z7>0 THEN 1130
900 L0=INT((I+7)/8)
910 FOR L=1 TO L0
920 FOR K=1 TO 8
930 IF (L+(K-1)*L0) <= I THEN 950
940 GOTO 990
950 P[K]=Z*TC[2,L+(K-1)*L0]/1014
960 M[K]=TC[1,L+(K-1)*L0]
970 FORMAT F5.0,F5.0
980 WRITE (15,970)M[K],P[K];
990 NEXT K
1000 PRINT
1010 NEXT L
1020 PRINT
1030 PRINT
1040 GOSUB 2290
1050 IF W=1 THEN 1100
1060 DISP "M/A="W"/"SC[J1,J]*Z/1014"CORRIGEZ";
1070 INPUT 0
1080 SC[J1,J]=0*1014/Z
1090 GOTO 1040
1100 MAT T=S
1110 Z7=2
1120 GOTO 650
1130 STOKE DATA Y
1140 PRINT
1150 PRINT "CASSETTE"X,"FICHER"Y"
1160 PRINT A*
1170 IF Z7=1 THEN 1180
1180 L0=INT((I+5)/6)
1190 FOR L=1 TO L0
1200 FOR K=1 TO 6
1210 IF (L+(K-1)*L0) <= I THEN 1230
1220 GOTO 1270
1230 P[K]=(TC[2,L+(K-1)*L0])/100
1240 M[K]=TC[1,L+(K-1)*L0]
1250 FORMAT F6.0,F6.1,P
1260 WRITE (15,1250)M[K],P[K],37;
1270 NEXT K
1280 PRINT
1290 NEXT L
1300 A=A1=A2=0=1

```

C.I.="INT(Z1\*100)/10

```
1310 P=260
1320 C=32
1330 PRINT
1340 FOR J=C TO P
1350 P=J
1360 IF J<251 THEN 1390
1370 A2=2
1380 P=J-250
1390 IF Q>S[A2,P] THEN 1410
1400 Q=S[A2,P]
1410 NEXT J
1420 IF Q=0 THEN 2180
1430 FOR K=25 TO 1 STEP -1
1440 A2=A
1450 IF (0.56+(Q/400)) <= K THEN 2000
1460 IF K#25 THEN 1490
1470 WRITE (15,2010)49,48,49;
1480 GOTO 1650
1490 IF K#19 THEN 1520
1500 WRITE (15,2010)55,53,95;
1510 GOTO 1650
1520 IF K#13 THEN 1550
1530 WRITE (15,2010)53,48,45;
1540 GOTO 1650
1550 IF K#7 THEN 1580
1560 WRITE (15,2010)50,53,95;
1570 GOTO 1650
1580 IF K#3 THEN 1610
1590 WRITE (15,2010)49,48,45;
1600 GOTO 1650
1610 IF K#1 THEN 1640
1620 WRITE (15,2010)32,48,95;
1630 GOTO 1650
1640 PRINT " ";
1650 FOR J=C TO P STEP 3
1660 M1=J
1670 IF J<251 THEN 1700
1680 A2=2
1690 M1=M1-250
1700 H1=INT(0.56+S[A2,M1]/400)
1710 H2=INT(0.56+S[A2,M1+1]/400)
1720 H3=INT(0.56+S[A2,M1+2]/400)
1730 IF H1<K THEN 1850
1740 IF H2<K THEN 1780
1750 IF H3<K THEN 1810
1760 WRITE (15,2010)119;
1770 GOTO 1980
1780 IF H3<K THEN 1830
1790 WRITE (15,2010)110;
1800 GOTO 1980
1810 WRITE (15,2010)91;
1820 GOTO 1980
1830 WRITE (15,2010)108;
1840 GOTO 1980
```

```

1350 IF H2<K THEN 1910
1360 IF H3<K THEN 1890
1370 WRITE (15,2010)93;
1380 GOTO 1930
1390 WRITE (15,2010)33;
1390 GOTO 1930
1910 IF H3<K THEN 1940
1920 WRITE (15,2010)106;
1930 GOTO 1930
1940 IF K=1 THEN 1970
1950 WRITE (15,2010)32;
1960 GOTO 1930
1970 WRITE (15,2010)95;
1930 NEXT J
1990 PRINT
2000 NEXT K
2010 FORMAT 16P
2020 IF C#32 THEN 2030
2030 PRINT " ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! ";
2040 WRITE (15,2010)32,33,32,76,74,32,33,32,76,74,32,33,32,76;
2050 PRINT " 30 50 75 100 125 150 175 ";
2060 WRITE (15,2010)32,32,32,32,32,50,53,32,32,32,50,53,48;
2070 GOTO 2110
2080 PRINT " LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! ";
2090 PRINT " 260 275 300 325 350 375 400 425 ";
2100 FND
2110 IF A1=3 THEN 2180
2120 A=2
2130 Q=0
2140 A1=A+1
2150 F=249
2160 C=13
2170 GOTO 1330
2180 PRINT
2190 FND
2200 LOAD DATA Y
2210 GOSUB 2290
2220 IF W=1 THEN 2270
2230 DISP "M/A="W"/"SCJ1,J1/100"CORRIGEZ(%)";
2240 INPUT Q
2250 SCJ1,J1=0*100
2255 J1=1
2260 GOTO 2210
2270 MAT T=S
2280 GOTO 650
2290 DISP "SI ERREUR M ERRONEE SINON !1";
2300 INPUT W
2310 IF W=1 THEN 2370
2320 J=W
2330 J1=1
2340 IF W<251 THEN 2370
2350 J1=2
2360 J=W-250
2370 RETURN

```

# CORRECTEUR II

L'usage de ce programme met en jeu les fichiers de trois spectres, ceux de l'impureté, du mélange et celui du corps pur, Après avoir demandé les coordonnées de stockage du spectre à corriger et celles du spectre de l'impureté, l'écran demande le pourcentage de l'impureté contenu dans le mélange, puis les coordonnées du fichier devant recevoir le spectre corrigé, enfin le titre de celui ci. Pour taper les masses définissant les champs (20 au maximum) il ne faut évidemment pas dissocier en domaines différents des régions contenant un pic et ses analogues (dans le cas de substances marquées).

```

10 COM A$(72),Z1,S1(2,250)
20 REM -CORRECTEUR II- K7 2 F3
30 DIM Z0,T1(2,250),C1(20),P$(72)
40 DISP "SI SPECTRE VOULU 11 SINON 10";
50 INPUT F
60 DISP "1#K7,#F SM A COR,1#K7,#F SM IMP";
70 INPUT Y0,Y,U,W
80 DISP "1 % IMPURETE (F3)";
90 INPUT I9
100 DISP "1# K7,1# FICHER POUR SM CORRIGER ";
110 INPUT X,Y1
120 DISP "1 TITRE SM CORRIGE,% IMPURETE";
130 INPUT P$
140 N=0
150 DISP "1CHAMPS(MAX=20)FX:201421../FIN=1";
160 N=N+1
170 INPUT C(N)
180 IF C(N)=1 THEN 200
190 GOTO 150
200 LOAD DATA Y
210 Z0=Z1
220 MAT T=S
230 LOAD DATA W
240 FOR G=1 TO N-2
250 D1=0
260 D2=0
270 FOR F=C(G) TO C(G+1)-1
280 IF F>250 THEN 320
290 P1=T(1,F)*Z0
300 P2=S(1,F)*Z1
310 GOTO 340
320 P1=T(2,F-250)*Z0
330 P2=S(2,F-250)*Z1
340 D1=D1+P1
350 D2=D2+P2
360 NEXT F
370 R=D2/D1

```

```

380 FOR F=C[G] TO C[G+1]-1
390 IF F>250 THEN 420
400 T[1,F]=T[1,F]*Z0*R*0.01
410 GOTO 430
420 T[2,F-250]=T[2,F-250]*Z0*R*0.01
430 NEXT F
440 NEXT G
450 FOR J1=1 TO 2
460 FOR J=1 TO 250
470 A=T[J1,J]-(S[J1,J]*Z1*19/10000)
480 IF A>0 THEN 500
490 A=0
500 T[J1,J]=A
510 NEXT J
520 NEXT J1
530 Z=0
540 Z1=0
550 FOR J1=1 TO 2
560 FOR J=1 TO 250
570 Z1=Z1+T[J1,J]
580 IF T[J1,J]<Z THEN 600
590 Z=T[J1,J]
600 NEXT J
610 NEXT J1
620 Z1=Z*100/Z1
630 FOR J1=1 TO 2
640 FOR J=1 TO 250
650 T[J1,J]=(T[J1,J]*10*4)/Z
660 NEXT J
670 NEXT J1
680 A*=P*
690 MAT S=T
700 STORE DATA Y1
710 PRINT "K7"X;"F"Y1"SM CORRIGE DE K7"Y0"F"Y"/ K7"U"F"W
720 PRINT A*
730 MAT T=ZER
740 I=0
750 FOR J1=1 TO 2
760 FOR J=1 TO 250
770 IF S[J1,J]=0 THEN 810
780 I=I+1
790 T[1,I]=J+(250*(J1-1))
800 T[2,I]=S[J1,J]
810 NEXT J
820 NEXT J1
830 L0=INT((I+5)/6)
840 FOR L=1 TO L0
850 FOR K=1 TO 6
860 IF (L+(K-1)*L0) <= I THEN 880
870 GOTO 920
880 P[K]=(T[2,L+(K-1)*L0])/100
890 M[K]=T[1,L+(K-1)*L0]
900 FORMAT F6.0,F6.1,R
910 WRITE (15,900)M[K],P[K],37;
920 NEXT K
930 PRINT

```

```
940 NEXT L
950 PRINT "CHAMPS : "
960 FOR M=1 TO M-1
970 FORMAT F4.0
980 WRITE (15,970)C(N9);
990 NEXT N9
1000 PRINT
1010 IF F=0 THEN 1910
1020 A=A1=A2=C=1
1030 P=260
1040 C=32
1050 PRINT
1060 FOR J=C TO P
1070 P=J
1080 IF J<251 THEN 1110
1090 A2=2
1100 P=P-250
1110 IF Q>S[A2,P] THEN 1130
1120 C=S[A2,P]
1130 NEXT J
1140 IF Q=0 THEN 1900
1150 FOR K=25 TO 1 STEP -1
1160 A2=A
1170 IF (0.56+(Q/400)) <= K THEN 1720
1180 IF K#25 THEN 1210
1190 WRITE (15,1730)49,48,48;
1200 GOTO 1370
1210 IF K#19 THEN 1240
1220 WRITE (15,1730)55,53,95;
1230 GOTO 1370
1240 IF K#13 THEN 1270
1250 WRITE (15,1730)53,48,45;
1260 GOTO 1370
1270 IF K#7 THEN 1300
1280 WRITE (15,1730)50,53,95;
1290 GOTO 1370
1300 IF K#3 THEN 1330
1310 WRITE (15,1730)49,48,45;
1320 GOTO 1370
1330 IF K#1 THEN 1360
1340 WRITE (15,1730)32,48,95;
1350 GOTO 1370
1360 PRINT " ";
1370 FOR J=C TO P STEP 3
1380 M1=J
1390 IF J<251 THEN 1420
1400 A2=2
1410 M1=M1-250
1420 H1=INT(0.56+S[A2,M1]/400)
1430 H2=INT(0.56+S[A2,M1+1]/400)
1440 H3=INT(0.56+S[A2,M1+2]/400)
1450 IF H1<K THEN 1570
1460 IF H2<K THEN 1500
1470 IF H3<K THEN 1530
1480 WRITE (15,1730)119;
1490 GOTO 1700
```

```
1500 IF H2<K THEN 1550
1510 WRITE (15,1730)110;
1520 GOTO 1700
1530 WRITE (15,1730)91;
1540 GOTO 1700
1550 WRITE (15,1730)108;
1560 GOTO 1700
1570 IF H2<K THEN 1630
1580 IF H3<K THEN 1610
1590 WRITE (15,1730)93;
1600 GOTO 1700
1610 WRITE (15,1730)33;
1620 GOTO 1700
1630 IF H3<K THEN 1660
1640 WRITE (15,1730)106;
1650 GOTO 1700
1660 IF K=1 THEN 1690
1670 WRITE (15,1730)32;
1680 GOTO 1700
1690 WRITE (15,1730)95;
1700 NEXT J
1710 PRINT
1720 NEXT K
1730 FORMAT 16P
1740 IF C#32 THEN 1800
1750 PRINT " ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ !";
1760 WRITE (15,1730)32,33,32,76,74,32,33,32,76,74,32,33,32,76
1770 PRINT " 30 50 75 100 125 150 175 ";
1780 WRITE (15,1730)32,32,32,32,32,50,50,53,32,32,32,32,32,50,53,48
1790 GOTO 1830
1800 PRINT " LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! LJ ! L";
1810 PRINT " 260 275 300 325 350 375 400 425";
1820 IF Z7=1 THEN 1910
1830 IF A1=3 THEN 1900
1840 A=2
1850 Q=0
1860 A1=A+1
1870 R=249
1880 C=13
1890 GOTO 1050
1900 PRINT
1910 END
```

### EXTRAPOLEUR

Ce programme est utilisé de la même façon que le précédent. En plus l'écran demande successivement les N° des fichiers des spectres des deux mélanges ayant des enrichissements différents ainsi que les pourcentages de chacune des deux substances. Il faut aussi choisir les fichiers qui vont recevoir les spectres extrapolés et leurs donner un titre.

```
10 COM A$(72),Z1,SI(2,250)
20 DIM P$(72),C$(72),Z0,TI(2,250),VI(2,250)
30 REM -EXTRAPOLEUR-
40 DISP "SI SPECTRE VOULU 1 SINON 0";
50 INPUT D9
60 DISP "1#F SM I , 1% SUPST 1 DANS I";
70 INPUT N1,A1
80 A1=A1/100
90 DISP "1#F SM II , 1% SUPST 1 DANS II";
100 INPUT N2,A2
110 A2=A2/100
120 DISP "1#K7,1#F SM DE 1,1#F SM DE 2";
130 INPUT X,N3,N4
140 DISP "1TITRE SUPST NO 1";
150 INPUT P$
160 DISP "1TITRE SUPST NO 2";
170 INPUT C$
180 LOAD DATA N1
190 Z0=Z1
200 MAT T=S
210 LOAD DATA N2
220 MAT V=S
230 FOR J1=1 TO 2
240 FOR J=1 TO 250
250 X1=(T(J1,J)*Z0-V(J1,J)*Z1+V(J1,J)*Z1*A1-T(J1,J)*Z0*A2)/(A1-A2)
260 X2=((T(J1,J)*Z0-A1*X1)/(1-A1))/100
270 X1=X1/100
280 IF X1>0 THEN 310
290 X1=0
300 X2=((T(J1,J)*Z0+V(J1,J)*Z1)/(2-A1-A2))/100
310 IF X2>0 THEN 340
320 X2=0
330 X1=((T(J1,J)*Z0+V(J1,J)*Z1)/(A1+A2))/100
340 T(J1,J)=X1
350 V(J1,J)=X2
360 NFXT J
370 NFXT J1
380 Z=0
390 Z1=0
400 FOR J1=1 TO 2
410 FOR J=1 TO 250
420 Z1=Z1+T(J1,J)
```

K7 1 F4

```
430 IF T(J1,J1)<Z THEN 450
440 Z=T(J1,J1)
450 NEXT J1
460 NEXT J1
470 Z1=Z*100/Z1
480 FOR J1=1 TO 2
490 FOR J=1 TO 250
500 S(J1,J)=(T(J1,J)*1014)/Z
510 NEXT J
520 NEXT J1
530 A$=P$
540 STORE DATA N3
550 PRINT "K7 "X;"F "N3"SM EXTRAPOLE DE F"N1:"ET F"N2"C.I.="INT(Z1*100)/100
560 PRINT A$
570 MAT T=ZER
580 I=0
590 FOR J1=1 TO 2
600 FOR J=1 TO 250
610 IF S(J1,J)=0 THEN 650
620 I=I+1
630 T(1,I)=I+(250*(J1-1))
640 T(2,I)=S(J1,J)
650 NEXT J
660 NEXT J1
670 L0=INT((I+5)/6)
680 FOR L=1 TO L0
690 FOR K=1 TO 6
700 IF (L+(K-1)*L0) <= I THEN 720
710 GOTO 760
720 P(K)=(T(2,L+(K-1)*L0)/100
730 M(K)=T(1,L+(K-1)*L0)
740 FORMAT F6.0,F6.1,B
750 WRITE (15,740)M(K),P(K),37;
760 NEXT K
770 PRINT
780 NEXT L
790 PRINT
800 IF D9=0 THEN 1690
810 A=A1=A2=0=1
820 P=260
830 C=32
840 PRINT
850 FOR J=C TO P
860 P=J
870 IF J<251 THEN 900
880 A2=2
890 P=J-250
900 IF 0>S(A2,P) THEN 920
910 0=S(A2,P)
920 NEXT J
930 IF 0=0 THEN 1680
940 FOR K=25 TO 1 STEP -1
950 A2=A
960 IF (0.56+(0/400)) <= K THEN 1510
970 IF K#25 THEN 1000
980 WRITE (15,1520)49,48,48;
990 GOTO 1160
```





# TABULATEUR

Tous les spectres devant être sur une même cassette pour être traités par ce programme, il est éventuellement nécessaire de les rassembler à l'aide du programme TRANSFERE DATA. Pour utiliser ce programme il suffit de donner le nombre de spectres que l'on désire éditer et les N° des fichiers qui leur correspondent.

```
10 COM A$(72),Z1,SI(2,250)
20 REM          -TABLEAU-                                K7 2 F5
30 DIM AI(255),PI(255),CI(255),DI(255),FI(255),GI(255),HI(255)
40 DIM XI(255),LI(255),MI(255),NI(255),OI(255),PI(255),QI(255),RI(255)
50 DIM UI(255),VI(19),JI(2,255),TI(2,250)
60 DISP "1M MAX DES SM";
70 INPUT I4
80 DISP "INFIE DE SM=19MAX";
90 INPUT N0
100 FOR JO=1 TO N0
110 DISP "SM#";
120 INPUT V(J0)
130 NFXT J0
140 P0=0
150 I8=1
160 MAT A=ZER
170 MAT B=ZER
180 MAT C=ZER
190 MAT D=ZER
200 MAT E=ZER
210 MAT F=ZER
220 MAT G=ZER
230 MAT H=ZER
240 MAT J=ZER
250 MAT K=ZER
260 MAT L=ZER
270 MAT M=ZER
280 MAT N=ZER
290 MAT O=ZER
300 MAT P=ZER
310 MAT Q=ZER
320 MAT R=ZER
330 MAT T=ZER
340 MAT U=ZER
350 IF P0#0 THEN 410
360 PRINT
370 PRINT
380 PRINT
390 PRINT "      F  .Z1  TITRE  INT=0/00"
400 PRINT
410 FOR JO=1 TO N0
420 LOAD DATA V(J0)
430 IF P0#0 THEN 510
440 FORMAT F3.0,F3.0,F6.2,F,P
450 WRITE (15,400)JO,V(J0),Z1,32,A$
460 IF INT(J0/2)=J0/2 THEN 490
```

```
470 PRINT
480 GOTO 510
490 PRINT
500 PRINT
510 FOR C0=1+P0 TO 255+P0
520 IF C0>250 THEN 550
530 U[C0-P0]=S[1,C0]/10
540 GOTO 560
550 U[C0-P0]=S[2,C0-250]/10
560 NEXT C0
570 IF J0>1 THEN 600
580 MAT A=U
590 GOTO 1100
600 IF J0>2 THEN 630
610 MAT B=U
620 GOTO 1100
630 IF J0>3 THEN 660
640 MAT C=U
650 GOTO 1100
660 IF J0>4 THEN 690
670 MAT D=U
680 GOTO 1100
690 IF J0>5 THEN 720
700 MAT E=U
710 GOTO 1100
720 IF J0>6 THEN 750
730 MAT F=U
740 GOTO 1100
750 IF J0>7 THEN 780
760 MAT G=U
770 GOTO 1100
780 IF J0>8 THEN 810
790 MAT H=U
800 GOTO 1100
810 IF J0>9 THEN 840
820 MAT I=U
830 GOTO 1100
840 IF J0>10 THEN 870
850 MAT K=U
860 GOTO 1100
870 IF J0>11 THEN 900
880 MAT L=U
890 GOTO 1100
900 IF J0>12 THEN 930
910 MAT M=U
920 GOTO 1100
930 IF J0>13 THEN 960
940 MAT N=U
950 GOTO 1100
960 IF J0>14 THEN 990
970 MAT O=U
980 GOTO 1100
990 IF J0>15 THEN 1020
1000 MAT P=U
1010 GOTO 1100
1020 IF J0>16 THEN 1050
```

```
1030 MAT C=U
1040 GOTO 1100
1050 IF J0>17 THEN 1080
1060 MAT R=U
1070 GOTO 1100
1080 IF J0>18 THEN 1100
1090 MAT T=U
1100 IF J0=19 THEN 1120
1110 MAT U=ZER
1120 NEXT J0
1130 IF P0#0 THEN 1150
1140 PRINT
1150 FOR L0=1 TO 255
1160 IF A[L0]#0 THEN 1390
1170 IF B[L0]#0 THEN 1390
1180 IF C[L0]#0 THEN 1390
1190 IF D[L0]#0 THEN 1390
1200 IF E[L0]#0 THEN 1390
1210 IF F[L0]#0 THEN 1390
1220 IF G[L0]#0 THEN 1390
1230 IF H[L0]#0 THEN 1390
1240 IF J[L0]#0 THEN 1390
1250 IF K[L0]#0 THEN 1390
1260 IF L[L0]#0 THEN 1390
1270 IF M[L0]#0 THEN 1390
1280 IF N[L0]#0 THEN 1390
1290 IF O[L0]#0 THEN 1390
1300 IF P[L0]#0 THEN 1390
1310 IF Q[L0]#0 THEN 1390
1320 IF R[L0]#0 THEN 1390
1330 IF T[L0]#0 THEN 1390
1340 IF U[L0]#0 THEN 1390
1350 I3=I3+1
1360 IF I3#1 THEN 1380
1370 PRINT
1380 GOTO 1450
1390 FORMAT F4.0
1400 WRITE (15,1390)L0+P0;
1410 FORMAT 19F4.0
1420 WRITE (15,1410)A[L0],B[L0],C[L0],D[L0],E[L0],F[L0],G[L0],H[L0];
1430 WRITE (15,1410)J[L0],K[L0],L[L0],M[L0],N[L0],O[L0],P[L0],Q[L0]
1435 WRITE (15,1410)R[L0],T[L0],U[L0]
1440 I3=0
1450 NEXT L0
1460 IF L0+P0>14 THEN 1490
1470 P0=P0+255
1480 GOTO 150
1490 PRINT
1500 REFP
1510 END
```

## METASTABLE

Après lui avoir fourni les N° de la cassette et du fichier de stockage des résultats, le programme propose deux options. La première option permet d'introduire des masses choisies arbitrairement (95 au maximum), puis les métastables relevés sur un spectre (50 au maximum, au format F5.2). La deuxième option permet de corriger des erreurs ou d'introduire de nouvelles valeurs.

```
10 COM A$(72),MSC(50),TIC(95),ZIC(2,255)
20 REM -METASTABLE 327- K7 2 F6
30 U=0
40 MAT T=ZER
50 MAT M=ZER
60 MAT Z=ZER
70 DISP "1#K7,#F";
80 INPUT F0,F
90 DISP "INPUT 10, CORRIGE M 11, M* 12";
100 INPUT W
110 IF W=0 THEN 210
120 IF A=1 THEN 150
130 LOAD DATA F
140 MAT Z=ZER
150 GOSUB 940
160 IF W=2 THEN 190
170 T(X)=X0
180 GOTO 150
190 M(X)=X0
200 GOTO 150
210 DISP "TITRE ";
220 INPUT A$
230 FOR J=1 TO 100
240 DISP "1 MASSES (F3) FIN=0 ";
250 INPUT T(J)
260 IF T(J)=0 THEN 290
270 PEEP
280 NEXT J
290 FOR L=1 TO 50
300 DISP "1MFT (F5.2) FIN=0";
310 INPUT M(L)
320 IF M(L)=0 THEN 350
330 PEEP
340 NEXT L
350 PRINT "CASSETTE"F0"FICHER"F
360 PRINT A$
370 FOR J=1 TO 100
380 IF T(J)=0 THEN 400
390 NEXT J
400 FOR L=1 TO 50
410 IF M(L)=0 THEN 430
420 NEXT L
430 I=1
```

```

400 PRINT J-1"MASSFS"
410 FOR J2=1 TO 5
420 FORMAT 19F4.0
430 WRITE (15,460)T(I),T(I+1),T(I+2),T(I+3),T(I+4),T(I+5),T(I+6),T(I+7),
440 WRITE (15,460)T(I+8),T(I+9),T(I+10),T(I+11),T(I+12),T(I+13),T(I+14),
450 WRITE (15,460)T(I+15),T(I+16),T(I+17),T(I+18)
460 I=I+19
470 IF I >= J THEN 530
480 NEXT J2
490 I=1
500 PRINT L-1"METASTABLES"
510 FOR J2=1 TO 5
520 FORMAT 10F8.2
530 WRITE (15,560)M(I),M(I+1),M(I+2),M(I+3),M(I+4),M(I+5),M(I+6),M(I+7),
540 WRITE (15,560)M(I+8),M(I+9)
550 I=I+10
560 IF I >= L THEN 620
570 NEXT J2
580 PRINT
590 DISP "SI FRRFUR :1 SINON :0";
600 INPUT A
610 IF A=1 THEN 90
620 PRINT " M2 M1 DIF M*MF5 M*CAL....."
630 FOR K=1 TO L-1
640 Y=0.15+M(K)/600
650 IF Y<0.5 THEN 710
660 Y=0.49999
670 PRINT
680 FOR H=1 TO J-1
690 IF T(H)<M(K) THEN 860
700 FOR G=H+1 TO J-1
710 IF M(K)+Y <= T(H)+2/T(G) THEN 850
720 IF M(K)-Y >= T(H)+2/T(G) THEN 850
730 IF T(G)-T(H) <= 4 THEN 790
740 IF T(G)-T(H)<13 THEN 850
750 U=U+1
760 Z(P,U)=INT(T(H)+2/T(G)*100)
770 Z(I,U)=(T(G)+ABS(M(K)-Z(P,U)/100))*100
780 FORMAT 3F4.0,F7.2
790 WRITE (15,820)T(G),T(H),T(G)-T(H),M(K);
800 PRINT TAB(ABS(M(K)-T(H)+2/T(G))*100),Z(P,U)/100
810 NEXT G
820 NEXT H
830 NEXT K
840 PRINT
850 PRINT
860 PRINT
870 PRINT
880 STORE DATA F
890 END
900 DISP ":#,CORRECTION / FIN=0,0";
910 INPUT X,X0
920 IF X=0 THEN 350
930 RETURN
940 REFP

```

# CORELMET

Ce programme demande le nombre de spectres (10 au maximum) que l'on veut étudier, puis les fichiers correspondants et les transitions choisies.

```

1 COM A$(72),MS(50),TI(95),Z(2,255)
2 REM          -CORELMET-                                K7 1 F21
5 FORMAT 2F4.0,F7.2,2F4.0,F7.2
7 DIM AI(2,255),PI(2,255),CI(2,255),DI(2,255),FI(2,255),FI(2,255),G(2,255)
9 DIM KI(20,30),LI(10),SSI(1),II(20),WI(30),PI(30)
11 DISP "NPRE DE SM (10 MAX)";
13 INPUT O
15 FOR X=1 TO O
17 DISP "# SM, M*";
19 INPUT L(X),S(X)
21 NEXT X
23 W=0
25 MAT K=ZER
27 MAT Z=ZER
29 FOR X=1 TO O
31 LOAD DATA L(X)
33 Y=0.15+S(X)/600
35 V=P=0
37 FOR U=1 TO 255
39 IF S(X)-Y >= Z(2,U)/100 THEN 51
41 IF S(X)+Y <= Z(2,U)/100 THEN 51
43 V=V+1
45 K(V,W+1)=INT(Z(1,U)/100)
47 K(V,W+3)=Z(2,U)
49 K(V,W+2)=SIGN(K(V,W+1)*(Z(2,U)/100))
51 NEXT U
53 W=W+3
55 MAT Z=ZER
57 NEXT X
59 FOR I=1 TO 20
61 WRITE (15,5)K(I,P+1),K(I,P+2),K(I,P+3)/100,K(I,P+4),K(I,P+5),K(I,P+6)/100,
63 WRITE (15,5)K(I,P+7),K(I,P+8),K(I,P+9)/100,K(I,P+10),K(I,P+11),K(I,P+12)/
65 WRITE (15,5)K(I,P+13),K(I,P+14),K(I,P+15)/100
67 FOR R=1 TO 30
69 IF K(I+1,R) # 0 THEN 81
71 NEXT R
73 P=P+15
75 PRINT
77 IF P=30 THEN 83
79 GOTO 59
81 NEXT I
83 END

```

# DIFFOMERE R

Les spectres des isomères considérés doivent se trouver sur une même cassette.  
L'écran demande le nombre d'isomères (3 ou 4) et les N° des fichiers contenant leurs spectres.

```

10 COM A$(72),Z1,SIC(2,250)
20 REM -DIFFOMERE R- K7 2 FR
30 DIM Z2,TIC(2,250),Z3,UIC(2,250),Z4,VIC(2,250),WIC(2,250)
40 DISP "iV ISOM";
50 INPUT X
60 FOR J=1 TO X
70 DISP "i#F";
80 INPUT M(J)
90 NEXT J
100 MAT T=ZFR
110 MAT U=ZFR
120 MAT V=ZFR
130 Z2=Z3=Z4=0
140 FOR J=1 TO X
150 LOAD DATA M(J)
160 PRINT "F" M(J);J;A$
170 IF J#1 THEN 210
180 MAT T=S
190 Z2=Z1
200 GOTO 280
210 IF J#2 THEN 250
220 MAT U=S
230 Z3=Z1
240 GOTO 280
250 IF J#3 THEN 280
260 MAT V=S
270 Z4=Z1
280 NEXT J
290 D=4
300 IF X=4 THEN 340
310 D=3
320 MAT S=ZFR
330 Z1=0
340 Z=Z1+Z2+Z3+Z4
350 Y=Y1=0
360 FOR J1=1 TO 2
370 FOR J=1 TO 250
380 W(J1,J)=(S(J1,J)*Z1+T(J1,J)*Z2+U(J1,J)*Z3+V(J1,J)*Z4)/Z
390 IF W(J1,J)<Y THEN 410
400 Y=W(J1,J)
410 IF X#4 THEN 440
420 IF ABS(S(J1,J)*Z1-W(J1,J)*Z/D)<Y1 THEN 440
430 Y1=ABS(S(J1,J)*Z1-W(J1,J)*Z/D)
440 IF ABS(T(J1,J)*Z2-W(J1,J)*Z/D)<Y1 THEN 460
450 Y1=ABS(T(J1,J)*Z2-W(J1,J)*Z/D)
460 IF ABS(U(J1,J)*Z3-W(J1,J)*Z/D)<Y1 THEN 480
470 Y1=ABS(U(J1,J)*Z3-W(J1,J)*Z/D)
480 IF ABS(V(J1,J)*Z4-W(J1,J)*Z/D)<Y1 THEN 500
490 Y1=ABS(V(J1,J)*Z4-W(J1,J)*Z/D)

```

```
500 NEXT J
510 NEXT J1
520 FOR J=-1 TO 2
530 FOR J=1 TO 250
540 IF X#4 THEN 560
550 SC(J1,J)=(SC(J1,J)*Z1-W(J1,J)*Z/D)*19/Y1
560 TC(J1,J)=(TC(J1,J)*Z2-W(J1,J)*Z/D)*19/Y1
570 UC(J1,J)=(UC(J1,J)*Z3-W(J1,J)*Z/D)*19/Y1
580 VC(J1,J)=(VC(J1,J)*Z4-W(J1,J)*Z/D)*19/Y1
590 WC(J1,J)=WC(J1,J)*37/Y
600 NEXT J
610 NEXT J1
620 IF X#4 THEN 670
630 PRINT "CODE 4: 1234=!"
640 PRINT "CODE 3: 123,4=*,4 124,3=*,3 134,2=*,2 234,1=*,1"
650 PRINT "CODE 2: 12,34=D,7 13,24=T,6 14,23=C,5 "
660 GOTO 690
670 PRINT "CODE 3: 123=!"
680 PRINT "CODE 2: 12,3=D,3 13,2=T,2 23,1=5,1"
690 FOR J1=1 TO 2
700 FOR J=1 TO 250
710 IF WC(J1,J)=0 THEN 1240
720 FOR J2=-19 TO 19
730 IF J2#0 THEN 760
740 PRINT "!";
750 GOTO 1160
760 IF TC(J1,J)#J2 THEN 940
770 IF UC(J1,J)#J2 THEN 800
780 IF VC(J1,J)#J2 THEN 830
790 GOTO 970
800 IF VC(J1,J)#J2 THEN 890
810 IF SC(J1,J)#J2 THEN 870
820 GOTO 970
830 IF SC(J1,J)#J2 THEN 850
840 GOTO 970
850 PRINT "D";
860 GOTO 1160
870 PRINT "T";
880 GOTO 1160
890 IF SC(J1,J)#J2 THEN 920
900 PRINT "Q";
910 GOTO 1160
920 PRINT "I";
930 GOTO 1160
940 IF UC(J1,J)#J2 THEN 1060
950 IF VC(J1,J)#J2 THEN 990
960 IF SC(J1,J)#J2 THEN 1020
970 PRINT "*";
980 GOTO 1160
990 IF SC(J1,J)#J2 THEN 1040
1000 PRINT "6";
1010 GOTO 1160
1020 PRINT "5";
1030 GOTO 1160
1040 PRINT "2";
1050 GOTO 1160
1060 IF VC(J1,J)#J2 THEN 1120
```

```
1070 IF S(J1,J1)#J2 THEN 1100
1080 PRINT "7";
1090 GOTO 1160
1100 PRINT "3";
1110 GOTO 1160
1120 IF S(J1,J1)#J2 THEN 1150
1130 PRINT "4";
1140 GOTO 1160
1150 PRINT " ";
1160 NEXT J2
1170 FORMAT F4.0
1180 WRITE (15,1170)J+250*(J1-1);
1190 FOR J2=1 TO W(J1,J1)
1200 FORMAT P
1210 WRITE (15,1200)42;
1220 NEXT J2
1230 PRINT
1240 NEXT J
1250 NEXT J1
1260 PRINT
1270 END
```

FRAGMENT C.H.O.

Pour utiliser ce programme, on fournit d'abord le nombre d'atomes C, H, O contenus dans l'ion moléculaire puis la masse du fragment considéré et enfin le nombre minimum d'atomes H et O.

```
10 REM                      -FRAGMENT CHO -                      F 20
20 DISP "FORMULE: 1NPRE C,H,O";
30 INPUT C9,H9,O9
40 DISP "ION: 1 MASSE";
50 INPUT M
60 DISP "ION: 1NPRE H,O (MIN OBSERVES)";
70 INPUT H0,O0
80 PRINT "X="M;" C"C9;"H"H9;"O"O9;"MAX                      H"H0;"O"O0;"MIN"
90 FOR X=0 TO C9
100 IF X*12>M THEN 280
110 FOR Y=H0 TO H9
120 IF X-Y/2+1<0 THEN 260
130 FOR Z=00 TO O9
140 IF Z*16>M THEN 250
150 M0=12*X+Y+16*Z
160 L=X-Y/2+1
170 IF M#M0 THEN 250
180 IF Y=0 THEN 220
190 IF Z=0 THEN 240
200 PRINT "C"X;"H"Y;"O"Z;"CY+DL="L
210 GOTO 250
220 PRINT "C"X;"O"Z," CY+DL="L
230 GOTO 250
240 PRINT "C"X;"H"Y," CY+DL="L
250 NEXT Z
260 NEXT Y
270 NEXT X
280 PRINT
290 REFP
300 PRINT
310 GOTO 40
```

# DESPEMA

L'usage du traceur de courbe se fait au format A4 vertical. Le programme demande la masse la plus élevée rencontrée dans les spectres à dessiner, puis leurs nombres et la hauteur à leur donner. Avant la représentation de chaque spectre il faut indiquer les N° de cassette et de fichier ainsi que les deux facteurs d'amplification et leurs zones respectives d'application à l'aide de quatre masses

```

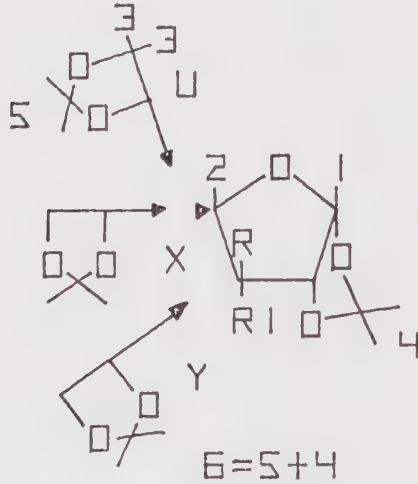
100 COM A$(72),Z1,SI(2,250)
200 REM -DESPFMA- K7 1 F 11
300 DISP " M MAX";
400 INPUT Z
500 SCALE -10,Z-16,0,260
600 DISP "NBR DE SM, HAUTEUR EN MM";
700 INPUT A0,P
800 FOR A=1 TO A0
900 DISP "K7, #F";
1000 INPUT X,Y
1100 DISP "X1,X2(AMPLI),M1,M2,M3,M4(ZONE)";
1200 INPUT U1,U2,V1,V2,V3,V4
1300 OFFSET 0,260-P*(A-0.185)
1400 LOAD DATA Y
1500 PRINT "CASSETTE"X,"FICHIER"Y"AMPLI"U1;V1;V2;U2;V3;V4
1600 PRINT A$
1700 XAXIS P*0.007,-1,7,Z-30
1800 YAXIS Z-30,P*0.926,P*0.007,P*0.748
1900 PLOT Z-30,P*0.726
2000 LAFEL (*,1.1,2.4,0,1.24)INT(Z1*10)/10
2100 YAXIS 7,P*0.074,P*0.007,P*0.748
2200 PLOT -5,P*0.726,-1
2300 LAFEL (*,1.1,2.4,0,1.24)"100"
2400 PLOT -2,P*0.356
2500 LAFEL (*,1.1,2.4,0,1.24)"50"
2600 PLOT 1,P*0.015
2700 LAFEL (*,1.1,2.4,0,1.24)"0"
2800 PLOT 12,-P*0.019,-1
2900 FOR I=1 TO (Z-38)/10
3000 LAFEL (*,0.3,1.7,0,0)"I"
3100 IPLOT 5,P*0.007,-1
3200 LAFEL (*,0.2,1.7,0,0)""
3300 IPLOT 5,-P*0.007,-1
3400 NEXT I
3500 PLOT 21.2,-P*0.111,1
3600 FOR I=50 TO Z-1 STEP 50
3700 IF 10+I>Z THEN 430
3800 LAFEL (*,1.3,3,0,1.24)"I"
3900 IPLOT 1,-P*0.015,1
4000 LAFEL (*,1.1,2.4,0,1.24)I
4100 PLOT 21.3+I,-P*0.111,1
4200 NEXT I
4300 PLOT 10,P*0.013,-1

```

```
400 FOR M=38 TO 250
450 IF M<U1 OR M>U2 THEN 490
460 S[1,M]=S[1,M]*U1
470 IF M<U3 OR M>U4 THEN 510
480 GOTO 500
490 IF M<U3 OR M>U4 THEN 510
500 S[1,M]=S[1,M]*U2
510 IF S[1,M]/100<1.4 THEN 540
520 PLOT M-28,P*0.013,1
530 PLOT M-28,S[1,M]*P*0.744/10+4,2
540 NEXT M
550 FOR M=251 TO Z
560 IF M<U1 OR M>U2 THEN 600
570 S[2,M-250]=S[2,M-250]*U1
580 IF M<U3 OR M>U4 THEN 620
590 GOTO 610
600 IF M<U3 OR M>U4 THEN 620
610 S[2,M-250]=S[2,M-250]*U2
620 IF S[2,M-250]/100<1.4 THEN 650
630 PLOT M-28,P*0.013,1
640 PLOT M-28,S[2,M-250]*P*0.744/10+4,2
650 NEXT M
660 PEN
670 NEXT A
680 END
```

# DESULE

Le format choisi sur le traceur de courbe doit être carré. L'usage de 3 options alphabétiques pour le dessin avec 6 options numériques pour les marquages et 2 options pour écrire les groupements R et RI permet d'obtenir la combinaison des figures représentées ci-dessous.



```

10 BFM          DESULE-0          K7 2 F12
20 DATA 34,72,24,68,18,64,16,69,7,73,11,64,14,76,13,73,19,82,30,86
30 DATA 22,55,22,47,20,37,18,38,7,30,22,30,12,33,6,37,7,47,7,55
40 DATA 23,43,29,35,31,28,30,26,25,15,37,24,25,22,13,19,16,26,10,34
50 DISP "OPTION U,X OU Y ";
60 INPUT W$
70 DISP "OPTION 1,2,3,4,5 OU 6";
80 INPUT W
90 SCALE -7,103,0,110
100 GOSUB 1230
110 IF W$#"U" THEN 1160
120 PLOT A,F,1
130 PLOT C,D,2
140 PLOT E,F,1
150 GOSUB 1140
160 PLOT G,H,1
170 IF W<5 THEN 330
180 PLOT 10,75,2
190 PLOT 6,73,1
200 LAPFL (*,3,1.5,0,1)
210 LEFTF
220 PLOT 2,76,1

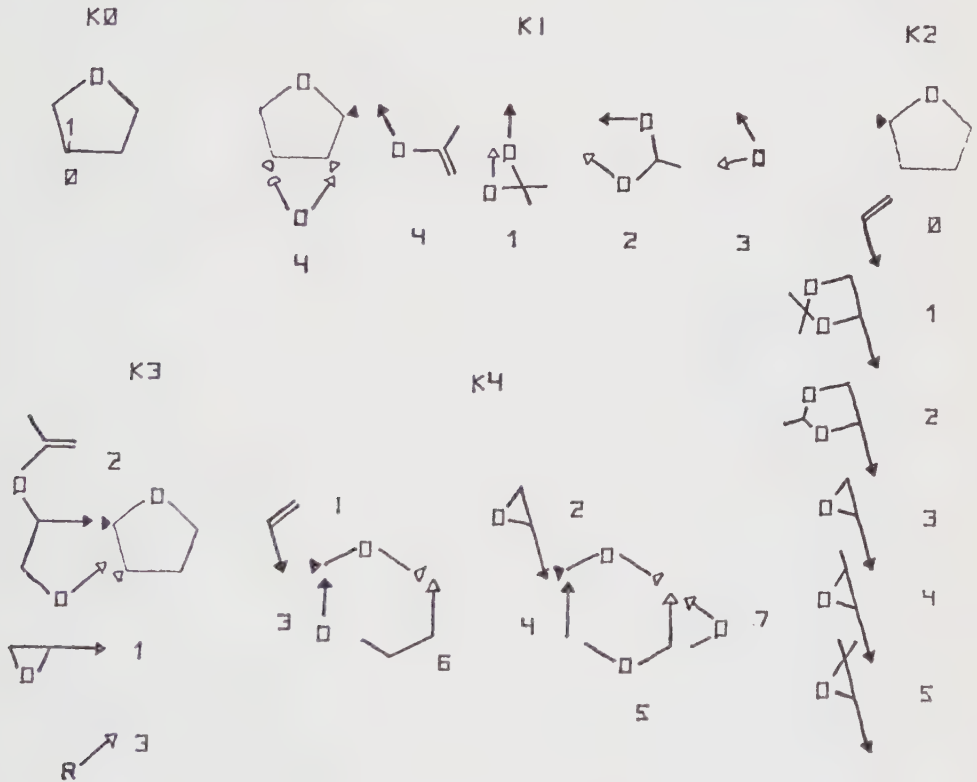
```

```
230 LAPEL (*,6,1.5,0,1)
240 LETTER
250 PLOT 9,57,1
260 LAPEL (*,3,1.5,0,1)
270 LETTFR
280 PLOT 5,60,1
290 LAPEL (*,6,1.5,0,1)
300 LETTFR
310 PLOT 12,67
320 GOTO 350
330 PLOT I,J,2
340 PLOT K,L,1
350 PLOT M,V,2
360 PLOT O,P,1
370 GOSUB 1140
380 PLOT Q,R,1
390 IF W<"U" THEN 480
400 IF W#3 THEN 480
410 PLOT 34,87,2
420 PLOT 36,85,1
430 LETTFR
440 PLOT 25,91,1
450 LETTFR
460 PLOT 28,89
470 GOTO 490
480 PLOT S,T,2
490 PLOT 39,55
500 IF W<"Y" THEN 550
510 IF W#2 THEN 550
520 PLOT 39,60
530 PLOT 37,63,1
540 LETTFR
550 PLOT 39,55
560 PLOT 45,36,2
570 PLOT 65,36
580 PLOT 65,30
590 PLOT 62,21,1
600 GOSUB 1140
610 PLOT 68,26,1
620 IF W<4 THEN 780
630 IF W=5 THEN 780
640 PLOT 84,28,2
650 PLOT 85,25,1
660 LETTFR
670 PLOT 98,21,1
680 LAPEL (*,3,1.5,0,1)
690 LETTFR
700 PLOT 80,14,1
710 LAPEL (*,6,1.5,0,1)
720 LETTFR
730 PLOT 93,10,1
740 LAPEL (*,3,1.5,0,1)
750 LETTFR
760 PLOT 79,21
770 GOTO 800
780 PLOT 87,29,2
```

```
790 PLOT 81,10,1
800 PLOT 71,47,1
810 PLOT 71,39,1
820 GOSUB 1140
830 PLOT 71,48,1
840 IF W#1 THEN 890
850 PLOT 71,61,2
860 PLOT 70,63,1
870 LETTFP
880 GOTO 900
890 PLOT 71,55,2
900 PLOT 71,55,1
910 PLOT 60,64,2
920 PLOT 54,63,1
930 GOSUB 1140
940 PLOT 52,64,1
950 PLOT 39,55,2
960 PLOT 71,55,1
970 PLOT 65,36,2
980 DISP "SI R 10 SINON 11 /? = 1R ";
990 INPUT V
1000 IF V#0 THEN 1050
1010 PLOT 44,43,1
1020 LETTFP
1030 PLOT 46,41,1
1040 PLOT 46,36,2
1050 DISP "SI R1 11 SINON 10/? = 1R1";
1060 INPUT V
1070 IF V#1 THEN 1250
1080 PLOT 46,36,1
1090 PLOT 46,32,2
1100 PLOT 44,22,1
1110 LETTFP
1120 GOTO 1250
1130 FORMAT P
1140 LABEL (1130,6,1.5,0,1)111
1150 RETURN
1160 GOSUB 1230
1170 IF W$#"X" THEN 1210
1180 PLOT 41,56,1
1190 PLOT 47,36,2
1200 GOTO 120
1210 GOSUB 1230
1220 GOTO 120
1230 READ A,P,C,D,E,F,G,H,I,J,K,L,M,N,O,P,Q,R,S,T
1240 RETURN
1250 END
```

DESULE S.M.

Fonctionnant selon les mêmes critères que le précédent, ce programme permet l'appel des formules ou groupements à l'aide des clefs K0 à K4 du clavier. Les divers options numériques possibles sont représentées dans la figure ci-dessous.



```

10 REM
20 REM K0
30 SCALE 6,99,0,93
40 PLOT 39,55,1
50 PLOT 44,38,2
60 PLOT 64,38
70 PLOT 70,54
80 PLOT 59,64
  
```

K7 2 F 11

```
90 PLOT 53,63,1
100 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
110 PLOT 50,64,1
120 PLOT 39,65,2
130 DISP "SI F 11 SINON 10";
140 INPUT R
150 IF R#1 THEN 200
160 PLOT 45,38,1
170 PLOT 45,42,2
180 PLOT 44,45,1
190 LEFTFR
200 FND
```

```
10 REM K1
20 PLOT 64,38,1
30 DISP "1 OPTION 1,2 OU 3 FT 4";
40 INPUT A
50 IF A#1 THEN 180
60 PLOT 64,32,2
70 PLOT 61,23,1
80 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
90 PLOT 63,28,1
100 PLOT 84,29,2
110 PLOT 78,22,1
120 PLOT 71,36,2
130 PLOT 68,38,1
140 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
150 PLOT 70,47,1
160 PLOT 70,54,2
170 GOTO 540
180 IF A#2 THEN 320
190 PLOT 72,32,2
200 PLOT 74,27,1
210 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
220 PLOT 81,32,1
230 PLOT 88,39,2
240 PLOT 97,36
250 PLOT 88,39,1
260 PLOT 86,48,2
270 PLOT 82,50,1
280 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
290 PLOT 80,54,1
300 PLOT 70,54,2
310 GOTO 540
320 PLOT 70,54,1
330 PLOT 74,47,2
340 PLOT 74,38,1
350 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
360 DISP "1 OPTION 3 OU 4";
370 INPUT A
380 IF A#3 THEN 420
390 PLOT 71,40,1
400 PLOT 64,38,2
410 GOTO 540
420 PLOT 82,41,1
```

```
430 PLOT 91,41,2
440 PLOT 95,32
450 PLOT 97,30,1
460 PLOT 93,42,2
470 PLOT 98,50
480 PLOT 64,38,1
490 PLOT 58,29,2
500 PLOT 52,23,1
510 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
520 PLOT 49,29,1
530 PLOT 44,38,2
540 END
```

```
10 RFM K2
20 PLOT 39,55,1
30 DISP "1 OPTION 0,1,2 OU 3,4,5";
40 INPUT A
50 IF A>2 THEN 330
60 IF A>0 THEN 120
70 PLOT 34,70,2
80 PLOT 44,78
90 PLOT 45,76,1
100 PLOT 35,68,2
110 GOTO 480
120 PLOT 30,85,2
130 PLOT 19,82
140 PLOT 13,73,1
150 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
160 PLOT 14,76,1
170 DISP "1 OPTION 1 OU 2";
180 INPUT A
190 IF A#1 THEN 280
200 PLOT 11,64,2
210 PLOT 7,78,1
220 PLOT 16,69,2
230 PLOT 18,64,1
240 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
250 PLOT 24,68,1
260 PLOT 34,71,2
270 GOTO 480
280 PLOT 13,72,2
290 PLOT 5,70
300 PLOT 13,72,2
310 GOTO 220
320 GOTO 480
330 DISP "1 OPTION 3,4 OU 5";
340 INPUT A
350 IF A=3 THEN 470
360 PLOT 28,92,2
370 IF A#5 THEN 450
380 PLOT 34,91,1
390 PLOT 26,79,2
400 PLOT 20,71,1
410 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
420 PLOT 27,73,1
```

```
430 PLOT 34,71,2
440 GOTO 460
450 PLOT 30,63,2
460 GOTO 390
470 GOTO 450
480 END
```

```
10 RFM K3
20 PLOT 39,55,1
30 DISP "1 OPTION1 OU 2 ";
40 INPUT A
50 IF A#1 THEN 140
60 PLOT 7,55,2
70 PLOT 10,47
80 PLOT 12,42,1
90 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
100 PLOT 18,47,1
110 PLOT 22,55,2
120 GOTO 370
130 PLOT 44,38,1
140 PLOT 44,38,1
150 PLOT 34,29,2
160 PLOT 28,24,1
170 DISP "SI F 13 SINON 10";
180 INPUT P
190 IF P#3 THEN 220
200 LETTER
210 GOTO 370
220 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
230 PLOT 25,29,1
240 PLOT 15,38,2
250 PLOT 21,55
260 PLOT 39,55
270 PLOT 21,55,1
280 PLOT 15,63,2
290 PLOT 12,65,1
300 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
310 PLOT 15,74,1
320 PLOT 23,82,2
330 PLOT 34,82
340 PLOT 34,84,1
350 PLOT 23,84,2
360 PLOT 17,93
370 END
```

```
10 RFM K4
20 SCALE 6,99,0,93
30 PLOT 70,54,1
40 PLOT 59,61,2
50 PLOT 52,58,1
60 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
70 PLOT 50,61,1
80 PLOT 39,55,2
90 DISP "1 OPTION 1 OU 2";
```

```
100 INPUT A
110 IF A#1 THEN 180
120 PLOT 34,70,2
130 PLOT 44,78
140 PLOT 45,76,1
150 PLOT 35,68,2
160 PLOT 39,55,1
170 GOTO 240
180 PLOT 30,85
190 PLOT 26,79
200 PLOT 20,71,1
210 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
220 PLOT 26,73,1
230 PLOT 34,71,2
240 PLOT 39,55,1
250 DISP "1 OPTION 3 OU 4";
260 INPUT A
270 IF A#3 THEN 330
280 PLOT 39,44,2
290 PLOT 37,35,1
300 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
310 PLOT 44,36,1
320 GOTO 340
330 PLOT 39,38,2
340 DISP "1 OPTION 5 OU 6";
350 INPUT A
360 IF A#5 THEN 420
370 PLOT 50,32
380 PLOT 52,28,1
390 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
400 PLOT 59,32,1
410 GOTO 430
420 PLOT 54,30,2
430 PLOT 70,38,2
440 PLOT 70,54
450 DISP "1 OPTION 7 OU 8";
460 INPUT A
470 IF A#7 THEN 540
480 PLOT 70,38,1
490 PLOT 77,42,2
500 PLOT 79,42,1
510 LABEL (*,6,1.5,0,1)"0"
520 PLOT 77,49,1
530 PLOT 70,54,2
540 END
```



*Imprimé par Médecine et Hygiène — Genève — Suisse*





